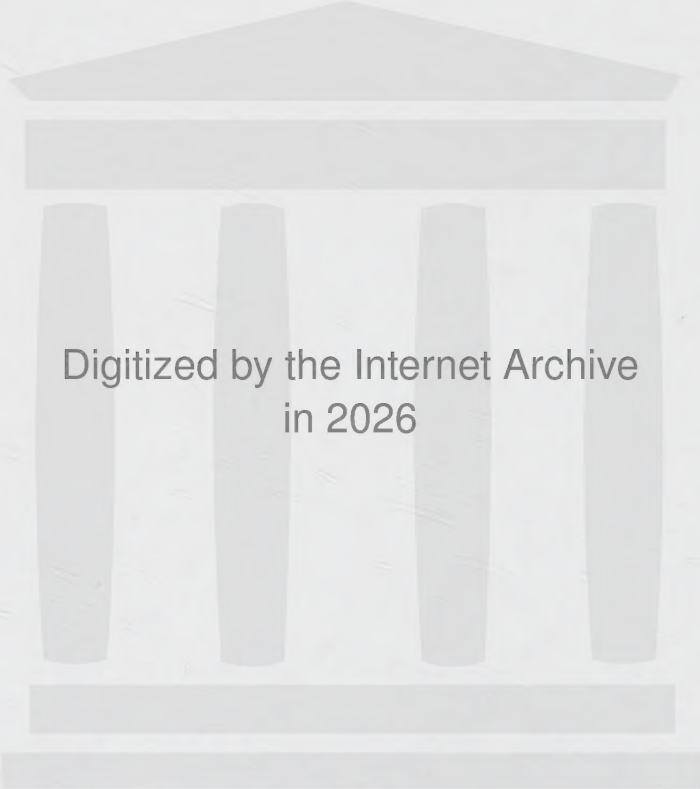


DAS KOMPLEXCHEMISCHE VERHALTEN
DES DIMEREN CHLORO-DICARBONYL-RHODIUMS
GEGENÜBER BIS(DIPHENYLPHOSPHINO)AMIN,
BIS(DIPHENYLPHOSPHINO)METHYLAMIN,
-ETHYLAMIN, -PHENYLAMIN UND -p-TOLYLAMIN

von
Gyopár Szucsányi
aus
Budapest/Ungarn

*Diss.
Belangen
1984*

1985 #37



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546206_0076

**DAS KOMPLEXCHEMISCHE VERHALTEN
DES DIMEREN CHLORO-DICARBONYL-RHODIUMS
GEGENÜBER BIS(DIPHENYLPHOSPHINO)AMIN,
BIS(DIPHENYLPHOSPHINO)METHYLAMIN,
-ETHYLAMIN, -PHENYLAMIN UND -p-TOLYLAMIN**

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Gyopár Szucsányi

aus

Budapest/Ungarn

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 12.10.1984

Vorsitzender der

Promotionskommission: Prof. Dr. K. Jacobs

Erstberichterstatte: Prof. Dr. J. Ellermann

Zweitberichterstatte: Prof. Dr. D. Sellmann

Die vorliegende Arbeit wurde im
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. J. Ellermann
ausgeführt

Herrn Professor Dr. J. Ellermann sei an dieser Stelle
besonders für zahlreiche Anregungen und Ratschläge
und für die großzügige Förderung meiner Arbeit gedankt.

Außerdem möchte ich den Herren Professoren
em. Dr. Dr. h. c. H. Behrens und Dr. D. Sellmann
für die nette Aufnahme im Institut und das mir stets ent-
gegengebrachte Vertrauen danken.

Weiterhin gilt mein Dank den Herren Prof. Dr. K. Geibel
und Dr. E. Wilhelm für die Aufnahme und Hilfe bei der
Diskussion der ^{31}P -NMR-Spektren.

Den Herren Dr. G. Liehr und Dr. H. Stolzenberg danke ich
für die Anleitung und wertvolle Hilfestellungen bei der
Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.

Auch danke ich herzlich meinen lieben Kollegen des Arbeits-
kreises von Professor Ellermann und allen, die auf irgendeine
Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinen Eltern gewidmet

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
ALLGEMEINER TEIL	1
Geschichtliches	1
<u>I. KAPITEL</u>	
Das Reaktionsverhalten von Bis(diphenylphosphino)- amin gegenüber Di- μ -chloro-bis[dicarbonylrhodium(I)]	3
1. Einleitung	3
2. Präparative Ergebnisse	3
3. Spektroskopische Untersuchungen	15
3.1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und ^1H -NMR-Spektren	15
3.2. ESR-Spektren	17
3.3. Schwingungsspektren	17
<u>II. KAPITEL</u>	
Kristall- und Molekülstruktur von μ -Carbonyl- μ -chloro-bis[μ -bis(diphenylphosphino)amin-P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]-chlorid-Methanol	34
1. Einleitung	34
2. Strukturdiskussion	35
<u>III. KAPITEL</u>	
Zur Kenntnis der Reaktionsweisen von Di- μ -chloro-bis[dicarbonyl-rhodium(I)] gegenüber N,N-Bis(diphenylphosphino)alkylaminen	43
1. Einleitung	43

	Seite
2. Darstellung und Reaktionsverhalten	44
3. Spektrometrische Ergebnisse	47
3.1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und ^1H -NMR-Spektren	47
3.2. ESR-Spektren	48
3.3. Schwingungsspektren	49

IV. KAPITEL

Neue Rhodium(I)-Chelatkomplexe mit N,N-Bis(diphenylphosphino)alkyl- und -arylaminen	57
1. . Einleitung	57
2. Präparative Ergebnisse	57
3. Spektroskopische Ergebnisse	61
3.1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und ^1H -NMR-Spektren	61
3.2. Schwingungsspektren	63

V. KAPITEL

Das Reaktionsverhalten des A-Frame-Komplexes μ -Carbonyl-bis[μ -N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,-P']-bis[chlororhodium(I)] gegenüber Alkalimetallhalogeniden, -pseudohalogeniden, Schwefeldioxid und Schwefelkohlenstoff	65
1. Einleitung	65
2. Präparative Ergebnisse	65
3. Spektrometrische Untersuchungen	69
3.1. Massenspektren	69
3.2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektren	71

	Seite
3.3. ESR-Spektren	73
3.4. Schwingungsspektren	73
EXPERIMENTELLER TEIL	78
1. Allgemeine Vorbemerkungen	78
2. Bemerkungen zu den Messungen	78
3. Experimentelle Angaben zur Strukturbestimmung von $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})\{\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NH}\}_2(\text{CO})_2]\text{Cl} \cdot$ $\text{CH}_3\text{OH} (\underline{\underline{6w}}')$	79
4. Ausgangsverbindungen	84
5. Beschreibung der Versuche	85
5.1. μ -Carbonyl-bis[μ -bis(diphenylphosphino)- amin-P,P']-bis[chloro-rhodium(I)]-Diethyl- ether-Methanol (<u>5'</u>)	85
5.2. μ -Carbonyl- μ -chloro-bis[μ -bis(diphenylphos- phino)amin-P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]- chlorid-0.5 Diethylether (<u>6w</u>)	85
5.3. μ -Carbonyl- μ -chloro-bis[μ -bis(diphenylphos- phino)amin-P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]- chlorid-Methanol (<u>6w'</u>)	86
5.4. μ -Carbonyl- μ -chloro-bis[μ -bis(diphenylphos- phino)amin-P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]- tetraphenylborat-Methanol (<u>6x</u>)	87
5.5. μ -Carbonyl- μ -chloro-bis[μ -bis(diphenylphos- phino)amin-P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]- hexafluorophosphat(V) (<u>6y</u>)	87
5.6. μ -Carbonyl- μ -chloro-bis[μ -bis(diphenylphos- phino)amin-P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]- [cis-dicarbonyl-dichlororhodat(I)]-2 Methanol (<u>6z</u>)	88

- 5.7. μ -Carbonyl- μ -chloro-bis[μ -bis(diphenylphosphino)amin-P,P']-carbonyl-chloro-dirhodium(I)-0.5 Diethylether (7) 88
- 5.8. Chloro-carbonyl-bis[bis(diphenylphosphino)amin]-rhodium(I)-(1-2)-Methanol (8) 89
- 5.9. μ -Chloro-bis[μ -bis(diphenylphosphino)amin-P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]-tetraphenylborat-Methanol (9x) 89
- 5.10. μ -Chloro- μ -dichlormethan-bis[μ -bis(diphenylphosphino)amin-P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]-tetraphenylborat-Diethylether (10x) 90
- 5.11. μ -Chloro-bis[μ -bis(diphenylphosphino)amin-P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]-tetraphenylborat-Methanol (9x) 90
- 5.12. Carbonyl-bis[N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']-rhodium(I)-[cis-dicarbonyldichlororhodat(I)] (3az) 92
- 5.13. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von $\{\text{Rh}[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}]_2\}\text{Cl}$ (4aw-dw) (R = CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5 , $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$) 92
- 5.14. Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']rhodium(I)-[cis-dicarbonyldichlororhodat(I)] (4az) 96
- 5.15. Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)ethylamin-P,P']rhodium(I)-[cis-dicarbonyldichlororhodat(I)] (4bz) 96

- 5.16. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)arylamin-P,P']rhodium(I)-[cis-dicarbonyl-dichlororhodat(I)] (4cz, dz) 97
- 5.17. μ -Carbonyl-bis[μ -N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']-bis[chlororhodium(I)] (5a) 98
- 5.18. μ -Carbonyl-bis[μ -N,N-bis(diphenylphosphino)ethylamin-P,P']-bis[chlororhodium(I)] (5b) 99
- 5.19. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NCH}_3]_2\text{X}_2$ (5an-r) (X = I, N_3 , NCO, NCS, CN) und dem Gemisch aus 5a, $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NCH}_3]_2\text{Br}_2$ (5as) und $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NCH}_3]_2(\text{Br})\text{Cl}$ (13a) 99
- 5.20. μ -Carbonyl- μ -chloro-bis[μ -N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']-bis[carbonylrhodium(I)]-tetraphenylborat (6ax) 105
- 5.21. μ -Carbonyl- μ -chloro-bis[μ -N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']-bis[carbonylrhodium(I)]-hexafluorophosphat(V) (6ay) 105
- 5.22. μ -Carbonyl- μ -chloro-bis[μ -N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']-bis[carbonylrhodium(I)]-[cis-dicarbonyl-dichlororhodat(I)] (6az) 106
- 5.23. μ -Carbonyl- μ -chloro-bis[μ -N,N-bis(diphenylphosphino)ethylamin-P,P']-bis[carbonylrhodium(I)]-tetraphenylborat (6bx) 107

	Seite
5.24. μ -Carbonyl- μ -chloro-bis[μ -N,N-bis(diphenylphosphino)ethylamin-P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]-hexafluorophosphat(V) (<u>6by</u>)	107
5.25. μ -Carbonyl- μ -chloro-bis[μ -N,N-bis(diphenylphosphino)ethylamin-P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]-[cis-dicarbonyl-dichlororhodat(I)] (<u>6bz</u>)	108
5.26. μ -Chloro-bis[μ -N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]-hexafluorophosphat(V) (<u>11ay</u>)	108
5.27. μ_2 -Schwefeldioxid(S)-bis[μ -N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']-bis[chlororhodium(I)] (<u>15a</u>)	109
5.28. $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})[\mu-(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3]_2(\text{C}_2\text{S}_4)[\eta^1-\text{CS}_2(\text{S})]$ (<u>16a</u>)	110
Literaturverzeichnis	111
ZUSAMMENFASSUNG	119

ALLGEMEINER TEIL

Geschichtliches

Die erste Verbindung mit einer Rh-C-Bindung wurde von M a n c h o t und K ö n i g 1925 synthetisiert [1]. Die Autoren formulierten das rote, kristalline, flüchtige Material, das bei der Behandlung von RhCl_3 mit CO entstand, als einen Kohlenstoff-Monoxid-Komplex von Rhodium-oxochlorid ($\text{Rh}_2\text{Cl}_2\text{O} \cdot 3 \text{ CO}$). H i e b e r und L a g a l l y zeigten 1943, daß es sich bei dieser Verbindung um das halogenverbrückte $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})_2]_2$ handelt. Sie beschreiben auch weitere Rhodium-Carbonyl-Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Rh}(\text{CO})_3]_n$ und $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{11}]$, die sich später als $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ bzw. $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$ erwiesen [2].

Ein Jahrzehnt später brachte die Entdeckung des Ferrocens große Aufregung. W i l k i n s o n und Mitarbeiter berichteten u.a. auch über die Darstellung und chemischen Eigenschaften des Rhodicinium-Kations $[\text{Rh}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$ [3].

Die erste Verbindung mit Rhodium-Alken-Bindung stammt von C h a t t und V e n a n z i (1956) [4]. Sie beobachteten eine orange-kristalline Verbindung $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1.5-COD})]_2$, die bei der Reaktion von RhCl_3 mit 1.5-Cyclooctadien ($\cong \text{COD}$) entstand und mit NaC_5H_5 zu dem Komplex $[\text{Rh}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-1.5-COD})]$ umgesetzt werden konnte.

Im selben Jahr erschienen auch bei H i e b e r und H e u s i n g e r erste Berichte über eine wichtige Verbindungs-klasse der Rhodium-Carbonyl-Komplexe mit Phosphinen [5].

1959 kam beinahe gleichzeitig von E. O. F i s c h e r et. al. [6] in Deutschland und der W i l k i n s o n -Gruppe in England [7] die Entdeckung erster Rhodium-Komplexe mit konjugierten Dienen $\text{Rh}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)$.

C h a t t und U n d e r h i l l schrieben über die ersten Rh-C- σ -Bindungen [8].

Die vielleicht wichtigste Erkenntnis in der Organo-Rhodium-Chemie überhaupt kam von W i l k i n s o n 1965 als er über die homogen-katalytische Wirkung des $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ zur Hydrierung von Alkenen und Alkinen [9] berichtete. Das dadurch entstandene akademische und vor allem industrielle Interesse an Synthese und Chemie von Verbindungen mit Rh-C- bzw. Rh-H-Bindungen brachte eine enorme Zunahme der Publikationen ab 1965.

I. KAPITEL

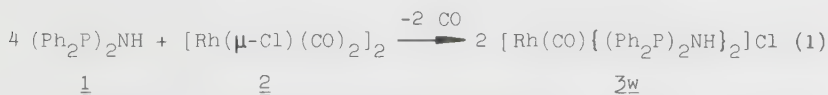
Das Reaktionsverhalten von Bis(diphenylphosphino)amin gegenüber Di- μ -chloro-bis[dicarbonylrhodium(I)].

1. Einleitung

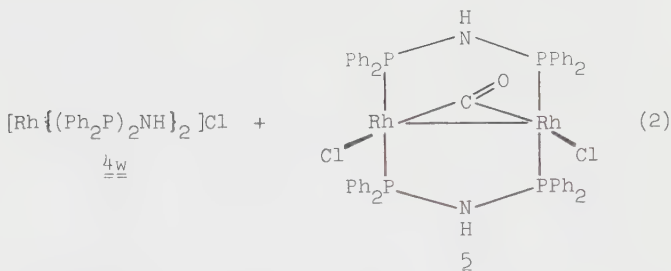
Bis(diphenylphosphino)amin (Ph_2P)₂NH (1), das auf verschiedenen Synthesewegen zugänglich ist [10-13], beanspruchte in den letzten Jahren als Komplexligand besonderes Interesse [13-22]. Ähnlich wie (F_2P)₂NCH₃ [23], (PhO)₂PN(R)P-(OPh)₂ (R = Alkyl) [24], $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ [25], $\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{AsPh}_2$ [25] und PhSCH_2SPh [26] ist 1 zur Bildung von A-Frame- [16] und verwandten, ligandenverbrückten [14, 18, 19, 22] Metall-Komplexen geeignet. Wegen der NH-Gruppe, die mit Anionen und polaren Lösungsmitteln meist Wasserstoffbrückenbindungen eingeht, zeigen die Metallkomplexe von 1 vielfach strukturelle Besonderheiten [16, 17], die bei vergleichbaren Komplexen mit den anderen o.g. Liganden nicht gegeben sind. In diesem Kapitel wird nun über die verschiedenen Komplexe, die im System $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2/\text{Ph}_2\text{PNHPPh}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ entstehen, berichtet.

2. Präparative Ergebnisse

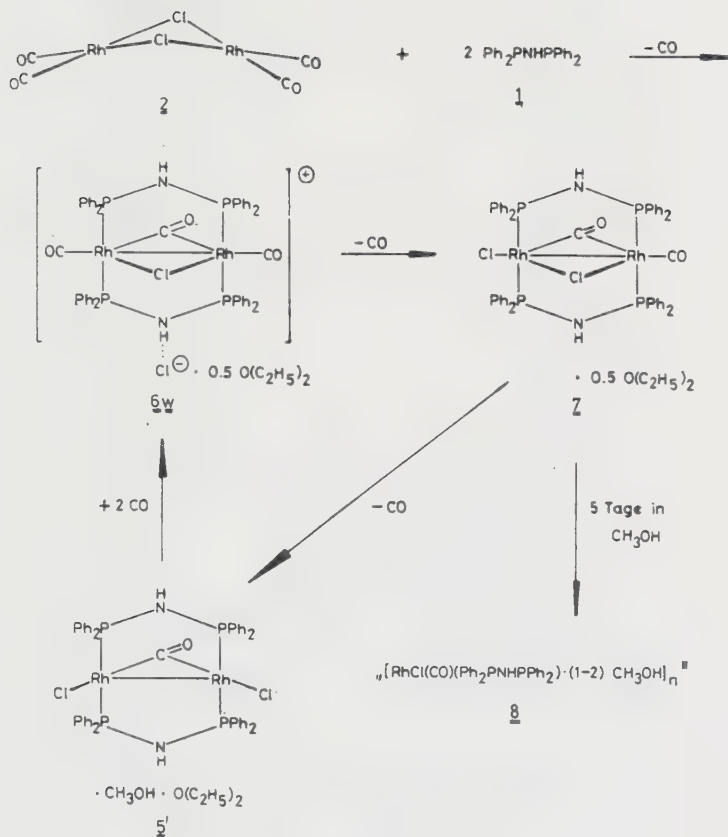
Bereits früher konnte gezeigt werden, daß sich 1 mit Di- μ -chloro-bis[dicarbonylrhodium(I)] (2) im Molverhältnis 4 : 1 in Benzol entsprechend Gl.(1) umsetzt und hierbei den Chelatkomplex 3w bildet [16] (w: immer Cl⁻-Anion).



Letzterer reagiert in siedendem Methanol unter teilweiser Eliminierung von CO und 1 zu 4w und dem roten, kristallinen, solvatreien A-Frame-Komplex 5 [Gl.(2)] [16].



In diesem Zusammenhang war es nun von Interesse die direkte Darstellung von 5 aus Di- μ -chloro-bis[dicarbonylrhodium(I)] und 1 zu versuchen. Erhitzt man zu diesem Zweck die beiden Komponenten im Molverhältnis 1 : 2 in Methanol 5 Stunden unter Rückfluß, so entsteht unter Eliminierung von CO, gemäß dem Reaktionsschema (3) die erwartete A-Frame-Verbindung 5, sie wird jedoch nach Umkristallisation aus Methanol/Ether als Methanol/Ether-Solvat 5' isoliert. Die Reaktion verläuft über den salzartigen Komplex 6w und über die Neutralverbindung 7, die ebenfalls nach Aufarbeitung der Reaktionsmischungen als Semietherate zugänglich sind. Unterbricht man die Reaktion (3) nach etwa 3 Stunden und gibt zu der erkalteten Reaktionslösung Diethylether, so fällt ein ether- und methanolhaltiges Substanzgemisch aus, das auf Grund der Intensitäten der IR-Banden zu etwa 30 % aus 6w [fest in KBr; $\nu(\text{NH} \cdots \text{Cl})$:



Reaktionsschema (3)

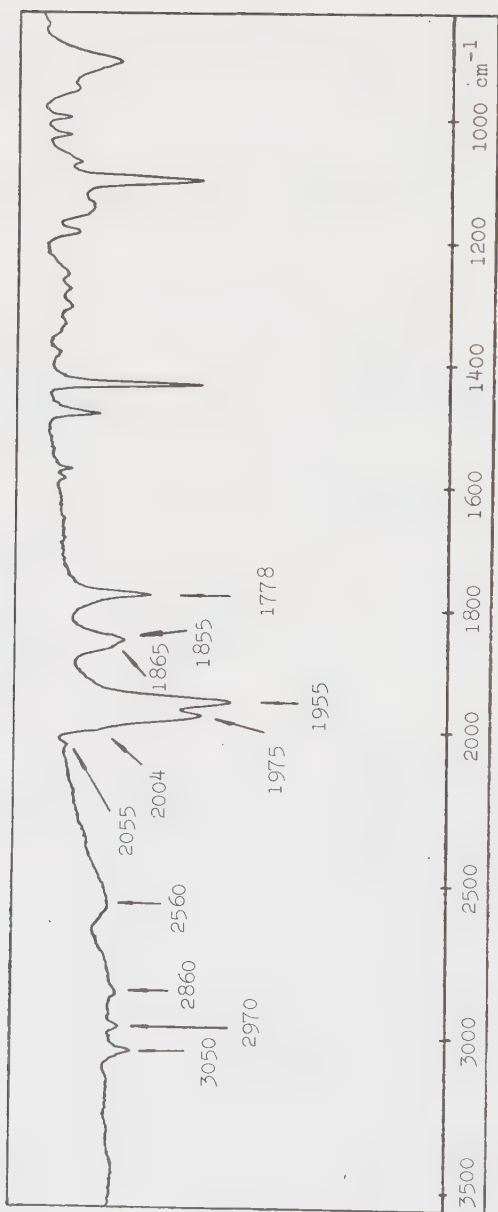


Fig. 1 IR-Spektrum des Substanzgemisches aus $\underline{5'}$, $\underline{6w}$, $\underline{7}$ und einer Spur $\underline{8}$.

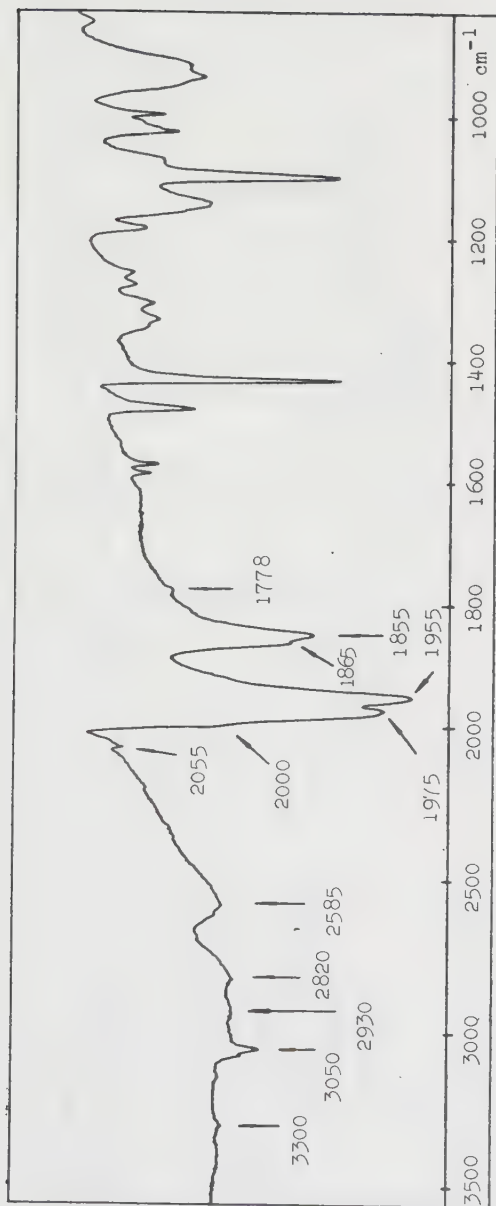


Fig. 2 IR-Spektrum des Substanzgemisches aus $\underline{6w}$ und $\underline{7}$ mit Spuren von $\underline{5'}$ und $\underline{8}$.

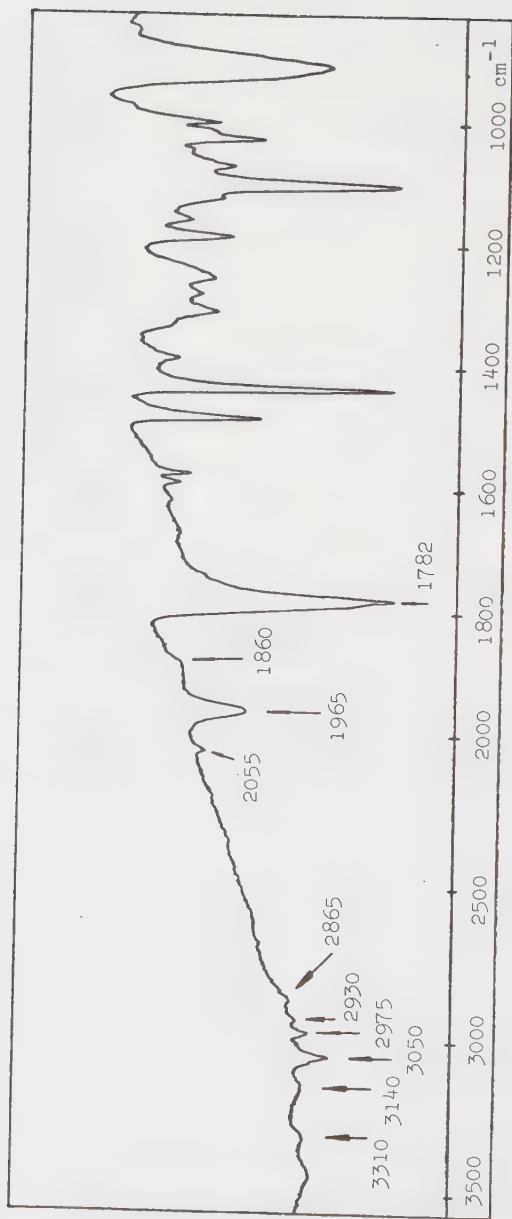


Fig. 3 IR-Spektrum von 5' mit geringen Mengen an 6w, 7 und 8.

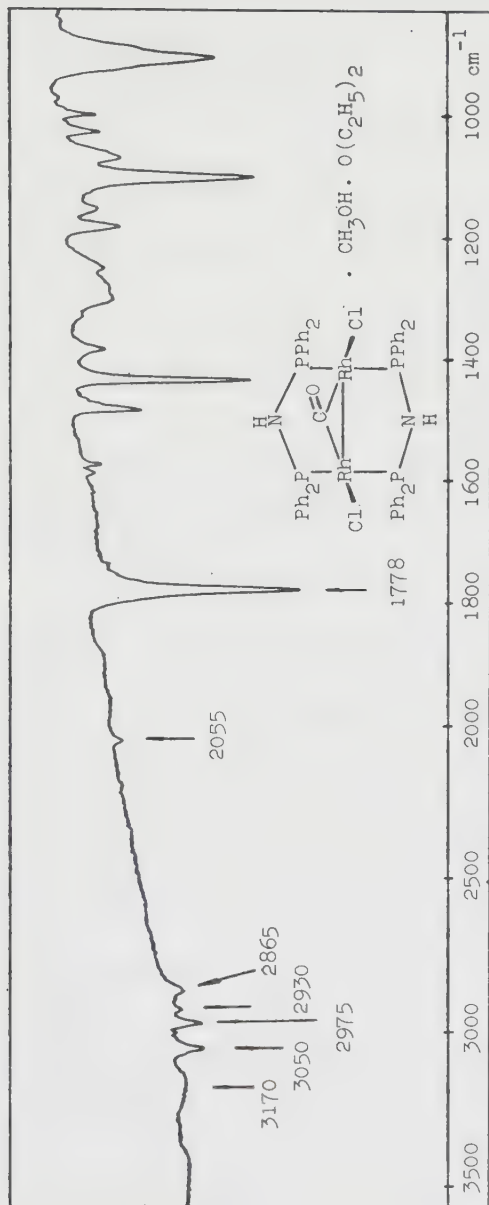


Fig. 4 IR-Spektrum von **5**, mit einer Spur von **8**.

2560 s-m,br; $\nu(\text{CO})$: 2004 s, Sch; 1975 m-st; $\nu(\text{C=O})$: 1865 m; cm^{-1}], 40 % 7 [fest in KBr; $\nu(\text{CO})$: 1955 st; $\nu(\text{C=O})$: 1855 m; cm^{-1}], 30 % 5' [fest in KBr; $\nu(\text{C=O})$: 1778 m; cm^{-1}] und einer Spur eines Komplexes 8, der eine IR-Absorption bei 2055 cm^{-1} zeigt (Fig. 1), besteht. Die eindeutige IR-spektroskopische Identifizierung von 5', 6w und 7 war möglich, da alle Substanzen, wie später noch beschrieben wird, in Reinsubstanz isoliert werden konnten. Lediglich bei dem rotbraunen 8, das zwar auch in geringer Menge isolierbar ist, aber mit unterschiedlichen Solvatmengen anfällt, war eine eindeutige Charakterisierung nicht möglich.

Aus dem obigen Substanzgemisch läßt sich der A-Frame-Komplex 5' mit Methanol relativ leicht herauslösen. Zurückbleibt ein Gemisch, das vorwiegend aus 6w und 7 besteht und noch Spuren von 5' und 8 enthält (Fig. 2). Der Beweis dafür, daß 6w und 7 wirklich Zwischenprodukte auf dem Syntheseweg von 5' darstellen und nicht als Nebenprodukte anzusprechen sind, wurde wie folgt erbracht. Man suspendiert das Gemisch aus 5', 6w, 7 und einer Spur 8 wieder in Methanol und führt die Reaktion unter Rückflußerhitzen noch 2 Stunden fort. In gewissen Zeitabständen wird der Reaktionsablauf durch Probenentnahmen kontrolliert. Hierzu werden mittels Pipette Lösungsproben entnommen. Diese werden mit Diethylether überschichtet und die ausfallende Festsubstanz wird IR-spektroskopisch untersucht. Die Reihe der aufgenommenen IR-Spektren (Fig. 3 und 4) zeigen sehr schön, wie die charakteristischen CO-Valenzschwingungsbanden von 6w [$\nu(\text{CO})$: 2004, 1975; $\nu(\text{C=O})$: 1865 cm^{-1}] und 7

[$\nu(\text{CO})$: 1955; $\nu(\text{C=O})$: 1855 cm^{-1}] mit fortschreitender Reaktion in ihrer Intensität stark abnehmen, während gleichzeitig die Brücken-(C=O)-Valenzschwingungsbande von 5' bei ca. 1780 cm^{-1} deutlich an Intensität zunimmt (Fig. 3). Gegen Ende der Reaktion wird schließlich neben einer Spur an 8 [$\nu(\text{CO})$: 2055 cm^{-1}], nur noch die $\nu(\text{C=O})$ von 5' bei 1778 cm^{-1} beobachtet (Fig. 4). Wie aus den Fig. 1-4 ersichtlich, variieren die Spektren im Bereich der aliphät. $\nu(\text{CH})$ und unterhalb 1400 cm^{-1} etwas. Dies ist auf den unterschiedlichen Gehalt der Proben an Methanol und (oder) Diethylether zurückzuführen. Für das aus Methanol/Diethylether umkristallisierte 5' folgt das Vorliegen zweier verschiedener Solvatmoleküle aus dem Zweistufenprozeß der Thermogravimetrie. Im FD-Massenspektrum von 5' wird der Molekülpeak des solvutfreien 5 beobachtet.

Das bei der Reaktion (3) als Zwischenprodukt auftretende 6w kann aus 5' in Reinsubstanz dargestellt werden. Hierzu wird durch eine Suspension von 5' in Methanol bei Raumtemperatur CO geleitet. Es entsteht eine klare gelbe Lösung, aus der nach Zugabe von Diethylether 6w als Semietherat auskristallisiert.

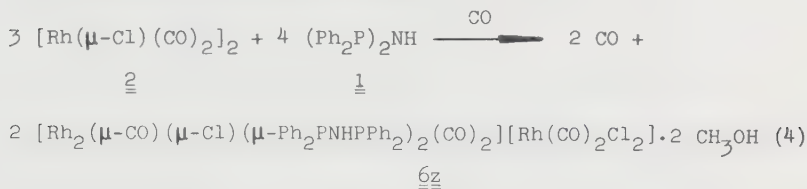
Führt man die Reaktion (3) bei gleichem Molverhältnis der Ausgangsverbindungen und im gleichen Lösungsmittel Methanol, jedoch in einem Einschlußrohr bei etwa 110 °C durch, so bleibt die Reaktion auf der Stufe von 6w stehen. Die aus Methanol auskristallisierende Verbindung $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPH}_2)_2(\text{CO})_2]\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (6w') enthält im Vergleich zu 6w ein Mol Methanol an Stelle des Diethylethers. Bei beiden Verbindungen wurde der Solvatgehalt thermogravimetrisch be-

stimmt. Für $\underline{6w}$ und $\underline{6w'}$ wird der 1/1-Elektrolytcharakter durch Leitfähigkeitsmessungen und durch Austausch des Chlorid-Anions gegen andere großvolumige Anionen, wie Tetraphenylborat und Hexafluorophosphat, bewiesen. Durch Umsetzung des in Methanol gelösten $\underline{6w}$ mit NaBPh_4 bzw. NH_4PF_6 erhält man nämlich die 1/1-Elektrolyte $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNH-PPh}_2)_2(\text{CO})_2]\text{BPh}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ($\underline{6x}$) und $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Ph}_2\text{P-NHPPH}_2)_2(\text{CO})_2]\text{PF}_6$ ($\underline{6y}$) (im folgenden $\underline{x} = \text{BPh}_4^-$; $\underline{y} = \text{PF}_6^-$).

Schließlich wird das Zwischenprodukt $\underline{7}$ der Reaktion (3) zum Hauptprodukt der Umsetzung, wenn man die Reaktion bei sehr großer Verdünnung durchführt. Der Ethergehalt des mit Diethylether ausgefällten Nichteletkrolyten $\underline{7}$ wurde thermogravimetrisch, der molekulare Bau osmometrisch bestimmt. Aus dem Filtrat von $\underline{7}$ fällt nach mehrtägigem Stehen bei -18°C feinverteiltes, rotbraunes $\underline{8}$ in sehr geringer Ausbeute an. Thermogravimetrisch läßt sich für $\underline{8}$ eindeutig Methanol nachweisen, jedoch schwankt der Gehalt zwischen 1-2 Mol für die monomere Einheit, so daß eine genaue analytische Zusammensetzung nicht angegeben werden kann. Möglicherweise ist ein Teil des Methanols oxidativ am Rhodium addiert. Die kurzwellige Lage der IR-Absorption bei 2055 cm^{-1} [$\nu(\text{CO})$ oder $\nu(\text{RhH})$] könnte mit einem Rhodium(III)-Komplex in Einklang gebracht werden [27].

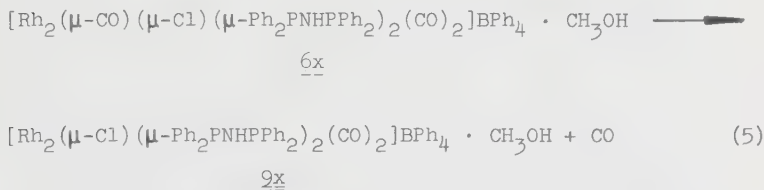
Setzt man Di- μ -chloro-bis[dicarbonylrhodium(I)] mit Bis-(diphenylphosphino)amin ($\underline{1}$) in Methanol, im Molverhältnis 3 : 4 bei 40°C um und leitet gleichzeitig einen CO-Strom durch die Lösung, so entsteht entsprechend Gl.(4) die Verbindung $\underline{6z}$, die neben dem $[\text{cis-Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$ -Anion eben-

falls das Kation von $\underline{6w}$, $\underline{6x}$, $\underline{6y}$ und $\underline{6w'}$ enthält.



Der Solvatgehalt von $\underline{6z}$ wurde thermogravimetrisch ermittelt; der 1/1-Elektrolytcharakter folgt aus Leitfähigkeitsmessungen.

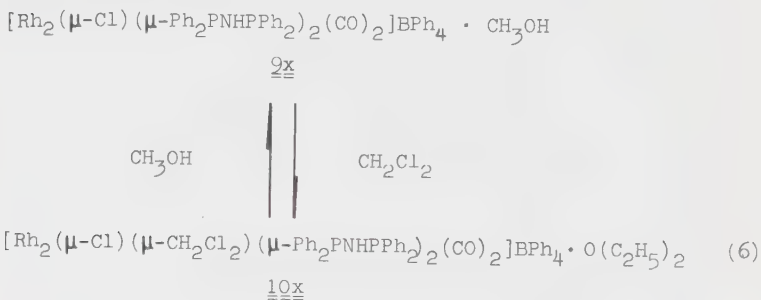
Von den beschriebenen Verbindungen zeigt $\underline{6x}$ eine bemerkenswerte Eigenschaft. Zunächst ist festzustellen, daß dem in $\underline{6x}$ enthaltenem Methanol auf Grund der kurzwelligen Lage der $\nu(\text{OH})$ - und $\nu(\text{NH})$ -Banden (Tab. 4) reine Kristallsolvatfunktion zukommt. Löst man nun $\underline{6x}$ in Methanol und versucht die Lösung bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck einzueengen, so entsteht unter Eliminierung von CO die neue Verbindung $\underline{9x}$ [Gl. (5)].



Elementaranalyse, Thermogravimetrie und Schwingungsspektren (Tab. 5) beweisen, daß $\underline{9x}$ 1 Mol Methanol enthält und bis auf die fehlende Brücken-CO-Valenzschwingungsbande praktisch das gleiche IR-Spektrum wie $\underline{6x}$ liefert. Wie später beschrieben, kann u. U. das Solvatmethanol im Kation

von 9x auch eine Brückenposition besetzen. Die Reaktion (5) zeigt, daß die Carbonyl-Gruppen in 6x wie in vergleichbaren Komplexen [28] relativ locker gebunden sind.

Die Lösung von 9x in Dichlormethan ändert ihre Farbe sehr schnell von Gelb nach Dunkelrot. Gleichzeitig bleiben mit Ausnahme der Methanolbanden alle anderen IR-Banden (Tab. 5) nahezu lagekonstant. Die durch Einengen und Zugabe von Diethylether gewonnene dunkelrote Verbindung enthält auf Grund der Analyse, der Thermogravimetrie und der Schwingungsspektren genau 1 Mol Dichlormethan und etwa 1 Mol Diethylether und erweist sich als 10x [Gl.(6)].



Die Tatsache, daß beim Auflösen von 10x in Methanol wieder eine gelbe Lösung entsteht und aus dieser Lösung mit Diethylether wiederum die gelbe Verbindung 9x ausfällt, deutet darauf hin, daß die Farbänderung möglicherweise mit einem Koordinationswechsel der Lösungsmittelmoleküle an der Rh-Rh-Brücke in Zusammenhang gebracht werden kann und 9x vielleicht besser als $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CH}_3\text{OH})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPPh}_2)_2(\text{CO})_2]\text{BPh}_4$ zu formulieren ist.

3. Spektroskopische Untersuchungen

3. 1. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR- und ^1H -NMR-Spektren

Die Substanzen zeigen in gängigen Lösungsmitteln allgemein nur eine begrenzte Löslichkeit, so daß lediglich von 5', 6x-6z und 10x $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR- und ^1H -NMR-Spektren aufgenommen werden konnten (Tab. 1). Bei 7 war die Löslichkeit nur für die Registrierung von ^1H -NMR-Spektren ausreichend. Da 9x nur in CH_2Cl_2 löslich ist und dann sofort in 10x übergeht, sind die NMR- und IR-Spektren von 9x in CH_2Cl_2 mit denen von 10x identisch (Tab. 1 und Tab. 5). Versuche die Löslichkeit von 6x, 6z durch Anwendung von Lösungsmittelgemischen zu erhöhen führte dazu, daß die Kationen von 6x, 6z teilweise unter Eliminierung des Brücken-CO das Kation von 10x bilden. Dementsprechend zeigen die $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 6x, 6z zusätzlich noch die Signale des Kations von 10x. In den $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 5' und 6x-6z findet sich, in Übereinstimmung mit den Strukturvorschlägen für den Neutralkomplex und das Kation, jeweils ein Multiplett zwischen 71 und 76 ppm, das als $\text{AA}'\text{A}''\text{A}''' \text{XX}'$ -System analysiert werden kann [16, 28]. In erster Näherung läßt sich zwischen den zwei dublettartigen Hauptsignalen eine Rh-P-Kopplung von ca. 100-125 Hz feststellen. Beim Kation von 10x, das teilweise oder vollständig beim Lösen von 6x, 6z und 9x in halogenierten Kohlenwasserstoffen entsteht, wird das $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei ca. 65 ppm deutlich einfacher beobachtet, da keine Rh-Rh-Kopplung mehr auftritt. In Übereinstimmung mit den Raman-Daten enthalten 9x und

TABELLE 1

$^3\text{P}-\{^1\text{H}\}$ -NMR- UND ^1H -NMR-SIGNALE (δ -Werte in ppm; Tieffeldverschiebung: positives Vorzeichen; externer Standard: H_3PO_4 ; interner Standard: Lösungsmittelsignal, umgerechnet auf TMS; J in Hz) VON $\text{Rh}_2(\mu-\text{CO})(\mu-\text{Ph}_2\text{PNHPPPh}_2)_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (5') $[\text{Rh}_2(\mu-\text{CO})(\mu-\text{Cl})(\mu-\text{Ph}_2\text{PNHPPPh}_2)_2(\text{CO})_2]\text{X}$ [$\text{X} = \text{RPh}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (5X), $\text{X} = \text{PF}_6$ (5Y), $\text{X} = [\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ (5Z)], $\text{Rh}_2(\mu-\text{CO})(\mu-\text{Cl})(\mu-\text{Ph}_2\text{PNHPPPh}_2)_2(\text{CO})(\text{Cl}) \cdot \text{O} \cdot 5 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (7) UND $[\text{Rh}_2(\mu-\text{Cl})(\mu-\text{CH}_2\text{Cl}_2)(\mu-\text{Ph}_2\text{PNHPPPh}_2)_2(\text{CO})_2]\text{BPh}_4 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (10X)

Verbindung	$^3\text{P}-\{^1\text{H}\}$ -NMR		^1H -NMR		
	Lösungsmittel	$\delta(^3\text{P}\{^1\text{H}\})$	J (Rh-P)	Lösungsmittel	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5\text{B})$ $\delta(\text{NH})$ $\delta(\text{CH}_3)$
<u>5'</u>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$	71.37 d	123.60	CD_2Cl_2	7.57 m (40 H) 3.57 (2 H)
<u>5X</u>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3 = 9/1$	71.38 d 64.98 d ^a	124.51 122.07 ^a	CD_2Cl_2	7.62 m (40 H; P) 7.05 m (20 H; B)
<u>5Y</u>	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	74.60 d	100.70	CD_3OD	7.38 m
<u>5Z</u>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3 = 9/1$	75.91 m 65.23 d ^b		CDCl_3	7.44 m
<u>7</u>				CD_2Cl_2	7.41 m (40 H)
<u>10X</u>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$	65.49 d	120.54	CD_2Cl_2	7.49 m (40 H; P) 6.95 m (20 H; B)
					1.32 m (3 H)

^a Signal gehört zu 10X, das aus 5X unter CO-Eliminierung im $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ entsteht.

^b Signal gehört zum Kation von 10X, das aus 5Z unter CO-Eliminierung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ entsteht.

10x keine Rh-Rh-Bindungen.

3.2. ESR-Spektren

Die ESR-Spektren von 5, 5', 6w-6z, 6w' und 7, die für diese Verbindungen ausnahmslos diamagnetisches Verhalten ergaben, stützen das Vorliegen von Metall-Metall-Bindungen in diesen Komplexen.

3.3. Schwingungsspektren

Während der Solvatgehalt der vorliegenden Komplexe in den ^1H -NMR-Spektren wegen der geringen oder ungenügenden Löslichkeit nur unsicher oder überhaupt nicht feststellbar ist, kann er in den IR-Spektren in Zusammenhang mit der Thermogravimetrie im allgemeinen eindeutig belegt werden. So zeigt 5' eine breite $\nu(\text{OH})$ -Bande bei 3300 cm^{-1} (Tab. 2) wie sie beim flüssigen Methanol beobachtet wird. Gleichzeitig ist die $\nu(\text{NH})$ -Bande im Vergleich zum solvatreien 5 deutlich langwellig verschoben und verbreitet. Daraus kann gefolgert werden, daß das Solvat-Methanol und die NH-Gruppen in 5' in Wasserstoffbrückenbindungen gebunden sind. Die in Fig. 5 für 5' wiedergegebene Struktur trägt diesen Bindungsverhältnissen Rechnung. In CH_2Cl_2 werden diese Wasserstoffbrückenbindungen aufgehoben und 5' zeigt das gleiche IR-Lösungs-Spektrum wie 5. Die CH_3 - und CH_2 -Valenz- und Deformationsschwingungen belegen für 5' das gleichzeitige Vorliegen von Solvat-Methanol und -Ether [29].

Bemerkenswert erscheint, daß sich 5', im Gegensatz zum solvatreien 5, in CH_2Cl_2 -Lösung im IR-Licht langsam zer-

TABELLE 2

CHARAKTERISTISCHE SCHWINGUNGSBANDEN [cm⁻¹] VON Ph₂FNHPPPh₂ (1), Rh₂(μ-co) (μ-Ph₂PNHPPPh₂)₂Cl₂ (5) [16] UND
 Rh₂(μ-co) (μ-Ph₂PNHPPPh₂)₂Cl₂ · CH₃OH · 0 (C₂H₅)₂ (5')

Zuordnung	<u>1</u>		<u>5'</u>	
	IR/FIR	Raman	IR/FIR	Raman
	fest ^a	fest ^b	fest ^a	fest ^b
ν(OH...O)				
ν(NH) bzw. ν(NH...O)	3228 m	3233 s	3310 s, br 3160 s-m, br ^c	3315 m
ν _{as} (CH)-OCH ₃ ν _{as} (CH)-OCH ₂ -			2975 s-m 2930 s 2865 s-m 2680 s, br	CH ₂ Cl ₂ -Bd. 2890 Sch 2870 s-m
ν(O...HN)				2015 Sch ^c 1995 s-m ^c 1910 s-m ^c 1890 Sch ^c
ν(CO)				1788 st 1769 s
ν(C=O)				1777 sat 1788 st
δ _s (CH ₃) γ(CH ₂) und				1382 s-m 1305 m 1275 m 1250 m 1150 s-m 1070 m
δ(NH)				durch CH ₂ Cl ₂ - Banden
φ(CH ₃)	1252 m	1250 ss	1250 m	verdeckt
ν(-C-C-)/ν(C-O-)				1075 s

FORTSETZUNG DER TABELLE 2

Zuordnung	$\bar{\nu}$		$\bar{\nu}'$	
	IR/FIR	Raman	IR/FIR	Raman
	fest ^a	fest ^b	fest ^a	fest ^b
$\gamma(\text{NH})$	904 st, Sch	910 s, br	904 st	
und	897 sst		885 st, Sch	
$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$	795 m	792 ss	790 m-st	
$\nu_{\text{g}}(\text{NP}_2)$	595 m, br		593 m-st	590 m
$\delta(\text{RH}-\text{CO})$				
$\nu(\text{RnC})$				
$\nu(\text{RnCl})$			460 s-m	460 s
$\nu(\text{RnBr})$			308 m-st	312 st
				325 m
				157 m
				170 s-m

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, br = breit. ^a 4000-400 cm^{-1} ; fest in KBr, 400-50 cm^{-1} fest in Polyethylen; ^b reine Restaubeanz; ^c siehe Text.

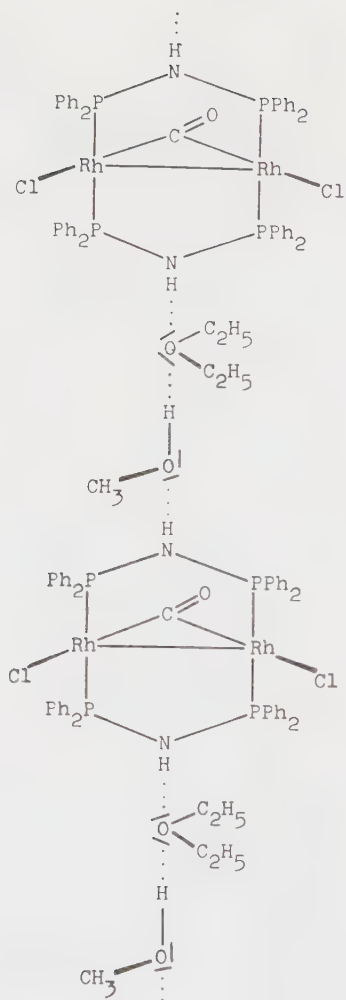
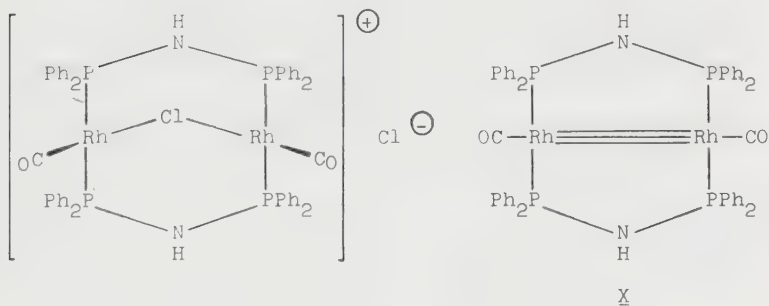


Fig. 5 Strukturvorschlag für $\underline{5}'$ im Festzustand

setzt. Gleichzeitig treten im Bereich endständiger $\nu(\text{CO})$ -Banden vier Absorptionen auf. Von diesen können die Banden bei 2015 und 1995 cm^{-1} dem Kation von 10x bzw. in Analogie zu ähnlichen Komplexen [28, 30-31] der lediglich chloridüberbrückten Form:



zugeordnet werden. Die niedrige Lage der anderen zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1910 und 1890 cm^{-1} deutet auf das Vorliegen einer Rhodium(0)-Verbindung vom Typ X hin [32]. Die Bildungsweisen dieser beiden Komplexe sind bisher ungeklärt.

Da 5 und 5' hinsichtlich der Lage der $\nu(\text{C=O})$ - und $\nu(\text{Rh-Cl})$ -Banden mit den durch Röntgenstrukturanalyse abgesicherten A-Frame-Komplexen $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Br}_2$ [33] und $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Ph}_2\text{PC}_4\text{H}_4\text{N})_2\text{Cl}_2$ [34] völlig übereinstimmen, können ihre Strukturen durch Analogieschluß als gesichert angesehen werden. Für 5 und 5' konnten die Rh-Rh-Bindungen noch durch Raman-Spektren sichergestellt werden.

In den Festkörper-IR-Spektren von 6w und 6w' (Tab. 3) beobachtet man zwei breite und bei 6w auch sehr intensive

TABELLE 3

CHARAKTERISTISCHE SCHWINGUNGSBANDEN [cm^{-1}] VON
 $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPH}_2)_2(\text{CO})_2]\text{Cl}$ • Solvens

Zuordnung	Solvens = 0.5 OEt ₂ (<u>Gw</u>)		Solvens = 1 CH ₃ OH (<u>Gw</u> ¹)		
	IR/FIR		IR/FIR		Raman
	fest ^a	CS ₂ /CH ₃ OH	fest ^a	CH ₂ Cl ₂	fest ^b
ν(NH···O)			3220 s-m, br		
ν(CH) aliph.	2990 s		2990 ss		2990 s
	2960 ss		2960 Sch		
ν(OH···Cl)			2920 s-m, br		
ν(NH···Cl)	2810 m		2785 s-m, br		
	2740 Sch ^d } br				
ν(O···HN)			2660 s, br		
ν(Cl···HO)			2610 s, Sch		
ν(Cl···HN)	2570 m-st, br		2550 m		
ν(CO)	2000 Sch	LM-Bd.	2003 m	2000 ss	2000 s-m
	1972 sst	1988 m	1980 sst	1987 m	1975 s
	1945 Sch ^c		1938 Sch ^c		
ν(C=O)	1865 st	1875 s	1865 st	1872 s	1863 s-m
δ(CH ₂)			1370 s		
δ(NH)	1335 m		1337 m		1334 ss
ν(-C-O-)			1025 m-st		1025 s-m
γ(NH) und	955 st		950 st		
ν _{as} (NP ₂)	801 m-st		815 m		
δ(RhCO)			567 s-m		553 s-m
			535 st		537 s
ν(RhC)					492 m
			457 s-m		468 s-m
ν(RhClRh)	232 s		232 s		230 s-m, br
	214 s } br		214 s } br		220 s-m, br
ν(Rh-Rh)					152 m-st

Abkürzungen wie in Tab. 2. ^a Fest in KBr, unterhalb 400 cm^{-1} fest in Polyethylen,
^b reine Substanz, ^c Kristallereffekt, ^d fällt mit 2 x $\delta(\text{NH})$ zusammen.

Banden bei etwa 2800 und 2550 cm^{-1} . Sie können zweifelsfrei den $(\text{NH}\cdots\text{Cl}^{\ominus})$ -Brückenbindungen zugeordnet werden [16, 17] und entsprechen vermutlich Takt- und Gegentakt-schwingungen. Da sich im Festkörper-IR-Spektrum von $\underline{\underline{\text{Gw}}}$ keine eindeutigen Hinweise für das Vorliegen von $(\text{NH}\cdots\text{O})$ -Brückenvalenzschwingungsbanden finden, ist entsprechend Fig. 6 lediglich eine kettenartige $(\text{NH}\cdots\text{Cl}^{\ominus}\cdots\text{HN})$ -Verknüpfung der großvolumigen Kationen anzunehmen. Dementsprechend hat der Solvat-Ether von $\underline{\underline{\text{Gw}}}$ nur die Funktion eines Kristallsolvens. Andere Verhältnisse sind bei $\underline{\underline{\text{Gw}}}'$ gegeben. Hier beobachtet man, wie ein Vergleich mit $\underline{\underline{5}}'$ (Tab. 2) zeigt, zusätzliche breite $(\text{NH}\cdots\text{O})$ -Brückenvalenzschwingungsbanden bei 3220 und 2660 cm^{-1} . Für die zuletzt genannte Bande ist die Zuordnung nicht gänzlich sicher, da in diesem Bereich auch der erste Oberton der $\delta(\text{NH})$ -Bande zu erwarten ist. So sind schließlich die beiden verbleibenden breiten Absorptionen bei 2920 und 2610 cm^{-1} als $(\text{OH}\cdots\text{Cl}^{\ominus})$ -Takt- und Gegentaktvalenzschwingungen anzusprechen. Auf Grund der Schwingungsspektren ist anzunehmen, daß die Kationen von $\underline{\underline{\text{Gw}}}'$ im Festzustand durch Methanol und Chlorid-Ionen, entsprechend Fig. 6, kettenartig über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind. Die von $\underline{\underline{\text{Gw}}}'$ angefertigte Röntgenstrukturanalyse (s. II. Kapitel und [35]) bestätigt diese schwingungsspektroskopischen Ergebnisse. Die CO- [28, 30] und Chloridverbrückung [36] der Kationen konnte für $\underline{\underline{\text{Gw}}}$ und $\underline{\underline{\text{Gw}}}'$ zweifelsfrei belegt werden. Da $\underline{\underline{\text{Gw}}}'$ in schönen Kristallen anfällt, konnte auch die Rh-Rh-Bindung [37] im Raman-Spektrum sicher zugeordnet werden. Die gleichen Kationen wie

TABELLE 4

CHARAKTERISTISCHE SCHWINGUNGSZAHLEN [cm^{-1}] VON $[\text{Ru}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-}i\text{-C}_4\text{PH}_7\text{F}_2)_2(\text{CO})_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{BF}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (i)), $\text{X} = \text{PF}_6$ ($\bar{i}$), $\text{X} = [\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ ($\bar{6}$)

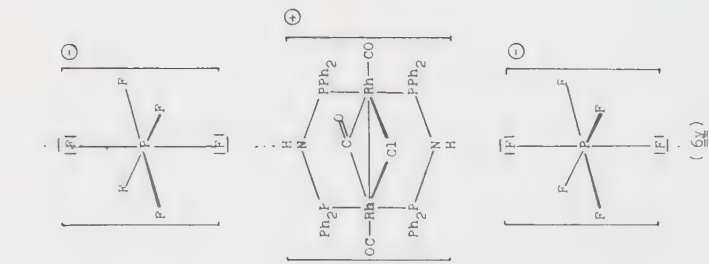
Zuordnung	$\bar{6}\text{X}$		$\bar{6}\bar{Y}$		$\bar{6}\bar{Z}$	
	IR/FIR	Raman	IR/FIR	Raman	IR/FIR	Raman
	fest ^a	CH_2Cl_2 fest ^b	fest ^a	Anion fest ^b	fest ^a	CH_2Cl_2 fest ^b
$\nu(\text{OH})$	3515 s-m, br				3380 s-m, br	
$\nu(\text{OH}\cdots\text{N})$						
$\nu(\text{NH})$	3310 s, sf		3260 m		2930 s	2942 s
$\nu(\text{CH})$ aliph.	2990 s-m				2830 s	2830 s
					2980 m, br	
$\nu(\text{NH}\cdots\text{Cl})$					2640 s-m, br	
$\nu(\text{Cl}\cdots\text{HN})$					2070 st	2075 m
$\nu(\text{CO})$ Anion					2010 Sch ^c	2010 Sch ^c
Kation	2003 s-m	2010 m	2010 Sch ^c	2010 m	2010 Sch ^c	2002 s
Kation	1983 sst	1982 ss	1987 sst	1978 sst	1995 sst	1992 s
Anion	1960 s ^c		1955 Sch ^c		1982 sst	1977 s
			1885 Sch ^c			
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1867 m-st	1878 s-m	1868 m	1875 s-m	1867 m-st	1880 s-m nicht beob.
$\delta(\text{OH})$	1605 s	1605 s			1872 s-m ^c	
$\delta(\text{CH}_3)$	1355 s, br					
$\delta(\text{NH})$	1260 s-m		1305 m			
$\nu(\text{C}-\text{O}-)$	1012 s				1310 s-m	
					1006 s-m	

FORTSETZUNG DER TABELLE 4

Zuordnung	$\bar{\nu}_X$		$\bar{\nu}_Y$		$\bar{\nu}_Z$	
	IR/FIR	Raman	IR/FIR	Raman	IR/FIR	Raman
	fest ^a	fest ^b	fest ^a	fest ^b	fest ^a	fest ^b
	CH ₂ Cl ₂		Aceton		CH ₂ Cl ₂	
$\nu(\text{NH})$	947 m 922 m, Sch]	915 m 920 s, br	940 m 935 Sch] 857 Sch] 835 m-st] 790 m	940 m 940 s	936 m-st	
$\nu(\text{PP}_6) \text{ Flu}$						
$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$	800 s 778 s]				790 s-m	
$\delta(\text{RBO})$	556 m	550 m	556 m-st	554 m	557 m-st	554 s-m
$\nu(\text{RbC})$		490 m 456 s-m		492 m 456 s-m		495 s 467 s
$\nu(\text{RbCl})$					314 m 287 m	
$\nu(\text{RbClRh})$	236 s-m 214 s-m] br	230 ss 214 m	238 s-m 205 s-m] br	237 m 220 m] br	209 m, br 149 m	230 s 215 s] br
$\nu(\text{RbRh})$		153 st		156 m-st		151 s-m

Abkürzungen und Fußnoten siehe Tab. 3; sf = scharf, Sch = Schulter.

in $\underline{\underline{6w}}$ und $\underline{\underline{6w}}'$ finden sich auch in $\underline{\underline{6x}}-\underline{\underline{6z}}$. Demgemäß sind die Schwingungsspektren (Tab. 4) im Bereich der endständigen und Brücken-CO-Valenzschwingungsbanden, sowie der anderen Metall-Liganden-Banden sehr ähnlich. Lediglich hinsichtlich der Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen bzw. den Solvatmolekülen treten neue Varianten auf. So folgt aus der kurzwelligen Lage und scharfen Kontur der $\nu(\text{NH})$ -Bande, daß das Kation von $\underline{\underline{6x}}$ mit dem Solvat-Methanol und dem Anion keine Wechselwirkung eingeht. Das Methanol übt hier offensichtlich nur die Rolle eines Kristallsolvens aus. $\underline{\underline{6x}}$ scheint die einzige Verbindung dieser Reihe zu sein, die im Festzustand eine dichteste Packung aus isolierten Kationen, Anionen und Solvatmolekülen besitzt. $\underline{\underline{6y}}$, dessen NH-Valenzschwingungsbande etwas langwelliger beobachtet wird und deren Lage in etwa der des freien NH_3 entspricht, zeigt demgemäß nur eine äußerst geringe Assoziation zwischen Kationen und PF_6^- -Anionen (Fig. 7). In Übereinstimmung mit der dadurch bedingten Symmetrierniedrigung ($\text{O}_h \rightarrow \text{D}_{4h}$) spaltet die $\nu(\text{PF}_6)$ -Bande (F_{1u}) in zwei Banden ($\text{A}_{2u} + \text{E}_u$; 857 + 835; beide Banden sind IR-aktiv) auf. Das Festkörper-IR-Spektrum von $\underline{\underline{6z}}$ weist zwei breite Banden mittlerer Intensität bei 2980 und 2640 cm^{-1} auf. Sie werden den $(\text{NH} \cdots \text{Cl})$ -Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Kation und dem $[\text{cis-Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^+$ -Anion zugeordnet. Ihre im Vergleich zu $\underline{\underline{6w}}$ (Tab. 3) deutlich höhere Lage wird verständlich, denn die an Rhodium koordinierten Chlorid-Ionen des $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^+$ -Anions können zu den NH-Gruppen des Kations nicht mehr so kurze Wasserstoffbrückenbindungen eingehen.



gen ausbilden wie das freie Cl^- -Ion in $\underline{\underline{\text{C}_w}}$ oder $\underline{\underline{\text{C}_w'}}$. Die für das feste $\underline{\underline{\text{C}_z}}$ weiterhin zu beobachtende, breite IR-Bande bei 3380 cm^{-1} wird OH-Brückenbindungen zugeschrieben. Ihre relativ hohe Lage deutet auf eine Wechselwirkung mit leichten Donatoren hin. Da die $\nu(\text{CO})$ -Banden des $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$ -Anions im Vergleich zu anderen Verbindungen, die ebenfalls dieses Anion enthalten [38, 39], in ihrer Lage unverändert bleiben, ist die Bildung von $(\text{Rh}-\text{CO}\cdots\text{HO}-\text{CH}_3)$ -Brückenbindungen auszuschließen. Demgemäß ist eine Wechselwirkung der Methanol-Moleküle mit dem Stickstoff der NH-Gruppen (Fig. 8, A) anzunehmen. Allerdings können alternativ schwache Wasserstoffbrückenbindungen des Methanols zu den Chlor-Atomen des $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$ -Anions nicht gänzlich ausgeschlossen werden (Fig. 8, B). Betrachtungen an Stereomodellen zeigen, daß in beiden Fällen (A und B) durch den Einbau zweier Methanol-Moleküle die Hohlräume oberhalb und unterhalb des planaren $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$ -Anions weitgehend ausgefüllt sind und so eine dichte Packung von $\underline{\underline{\text{C}_z}}$ im Festzustand möglich ist.

$\underline{\underline{\text{I}}}$, dessen charakteristische IR-Banden im experimentellen Teil mitgeteilt werden, weist eine $\nu(\text{NH})$ -Bande bei 3290 cm^{-1} auf, die auch in CH_2Cl_2 -Lösung ihre Lage beibehält. Auf Grund dieser Lage sind keine NH-Brückenbindungen anzunehmen. Der Diethylether hat offensichtlich nur die Funktion eines Kristallsolvens. Entsprechend der asymmetrischen Struktur von $\underline{\underline{\text{I}}}$ findet man im IR-Lösungsspektrum jeweils eine $\nu(\text{CO})$ -Bande im Bereich endständiger und Brücken-CO-

Valenzschwingungen [in CH_2Cl_2 : 1960 (m) und 1855 (s-m) cm^{-1}]. Mit $\text{Rh}_2(\mu\text{-I})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Ph}_2\text{AsCH}_2\text{AsPh}_2)_2(\text{CO})\text{I}$ [40] wurde bisher nur eine Verbindung dieses Typs bekannt. Für 8 kann aus den eingangs dargelegten Gründen kein Strukturvorschlag gegeben werden. Die wichtigsten IR-Daten von 8 werden im experimentellen Teil genannt. Ein Raman-Spektrum konnte infolge Zersetzung nicht erhalten werden. Aus den hohen Lagen und scharfen Konturen der IR-aktiven $\nu(\text{OH})$ - und $\nu(\text{NH})$ -Banden des festen 9x (Tab. 5) kann gefolgert werden, daß weder die NH-Gruppen noch das Methanol in Wasserstoffbrückenbindungen gebunden sind. Es ist daher anzunehmen, daß das Methanol in 9x lediglich die Funktion eines Kristallsolvens, oder aber eine Brückenfunktion im Kation ausübt (Fig. 9).

Beide Strukturvorschläge können mit den schwingungsspektroskopischen Ergebnissen in Einklang gebracht werden.

Eindeutig gravierende Argumente für die Bildung eines Lösungsmittelverbrückten Kations finden sich beim Auflösen von 9x in CH_2Cl_2 . Da ist nicht nur der Farbwechsel von Gelb nach Rot, der die Bildung von 10x begleitet, sondern auch die deutlich kurzwellige Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Banden (Tab. 5). Derart kurzwellige Verschiebungen wurden bei analogen SO_2 -verbrückten Komplexen beobachtet [31]. Unklar ist, ob CH_2Cl_2 ein- oder zweizählig verbrückend wirkt (Fig. 10). Hier soll mittels Röntgenstrukturanalyse eine Klärung herbeigeführt werden. 10x, das aus Methylenechlorid-Lösung mit Diethylether als Etherat in Festsubstanz zugänglich ist, zeigt im Festkörper-IR-

TABELLE 5

CHARAKTERISTISCHE SCHWINGUNGSBANDEN [cm^{-1}] VON $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPH}_2)_2(\text{CO})_2]\text{BPh}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (9x) UND $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CH}_2\text{Cl}_2)(\mu\text{-Ph}_2\text{PNHPPH}_2)_2(\text{CO})_2]\text{BPh}_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (10x)

Zuordnung	<u>9x</u>		<u>10x</u>		
	IR/FIR		Raman		
	fest ^a	CH_2Cl_2	fest ^b	fest ^a	CH_2Cl_2 fest ^b
$\nu(\text{OH})$	3515 s-m				
$\nu(\text{NH})$	3280 s	3300 s		3240 s-m, br	3295 s-m
$\nu(\text{CH}_3)$	2995 ss 2980 s		2960 s	2990 s	2991 ss
$\nu(\text{CH}_2)$				2930 s 2860 s	
$\nu(\text{CO})$	2010 sst 1983 sst	2025 m-st 2005 m-st	2010 s 1982 ss	2020 st 2002 sst	2025 st 2005 sst
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1425 s-m			1430 s-m	
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1375 s	1388 s		1390 ss, br	1388 s
$\delta(\text{NH})$	1257 s-m	unter CH_2Cl_2 -Bd.		1295 s-m	
$\nu(\text{-C-O-})$ CH_3OH	1017 s-m				
$\gamma(\text{NH})$ und	945 m	930 s-m		925 m	928 m
$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$	780 s-m			778 s-m	
$\delta(\text{RhCO})$			557 m 519 m	560 s-m	558 s-m 558 s-m
$\nu(\text{RhC})$			480 s-m		477 m
$\nu(\text{RhClRh})$					212 s-m

Abkürzungen und Fußnoten siehe Tab. 3.

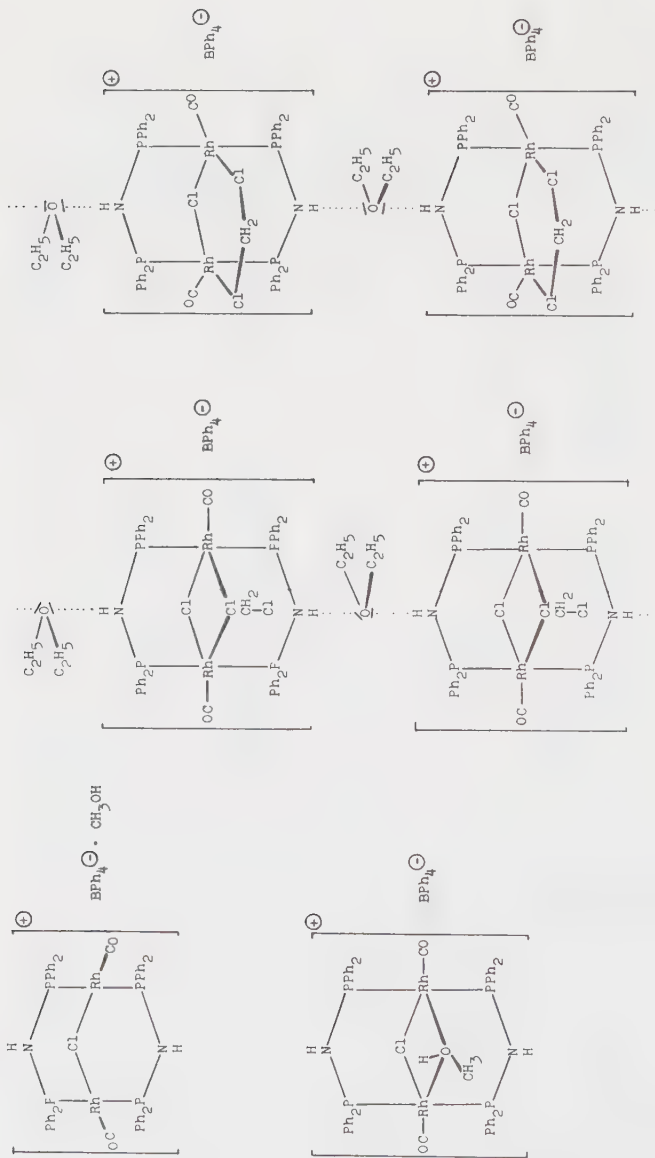


Fig. 9 Strukturvorschläge für den Festzustand von Qx

Fig. 10 Strukturvorschläge für Qx im Festzustand

Spektrum eine breite, gegenüber 9x etwas langwellig verschobene $\nu(\text{NH})$ -Bande. Daraus folgt, daß der in 10x enthaltene Diethylether offensichtlich mit den NH-Gruppen des Kations schwache Wasserstoffbrückenbindungen eingeht (Fig. 10).

II. KAPITEL

Kristall- und Molekülstruktur von μ -Carbonyl- μ -chloro-bis[μ -bis(diphenylphosphino)amin-P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]-chlorid-Methanol

1. Einleitung

Spektroskopische Untersuchungen an Komplexen [13, 16-18, Kap. I.] mit den Liganden $\text{Ph}_2\text{PNHPPh}_2$ (1) [10-13] zeigten, daß insbesondere dann, wenn die Komplexe ionischer Natur waren und als Anionen Chlorid enthielten, die Kationen durch starke $(\text{NH}\cdots\text{Cl}^\ominus \cdots \text{HN})$ - bzw. $(\text{NH}\cdots\text{Cl}^\ominus)$ -Wasserstoffbrückensysteme verbrückend oder endständig [16, 17, Kap. I.] mit den Chloridionen verbunden waren. Erwartungsgemäß wurden auch andere Anionen [Kap. I.], sowie Solvatmoleküle gefunden die zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit der NH-Gruppe von 1 geeignet waren.

Der Komplex 6w' schien auf Grund der schwingungsspektroskopischen Daten [Kap. I., 41] sowohl $(\text{NH}\cdots\text{O})$ -, $(\text{NH}\cdots\text{Cl})$ -, als auch $(\text{OH}\cdots\text{Cl})$ -Wasserstoffbrücken zu enthalten.

Um dies abzuklären und somit auch Sicherheit bei der schwingungsspektroskopischen Zuordnung von Wasserstoffbrückenbindungen zu erlangen, wurde von $\underline{6w'}$ eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

2. Strukturdiskussion

Fig. 11 zeigt das Molekül in räumlicher Darstellung und Fig. 12 gibt die Molekülanordnung in der Elementarzelle wieder. Die Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Aus Fig. 11 folgt, daß jedes Rhodium(I)ion in $\underline{6w'}$, sieht man von der (Rh-Rh)-Bindung ab, in einer verzerrt trigonal-bipyramidalen Anordnung von fünf Donoratomen koordiniert ist. Der (Rh-Rh)-Abstand entspricht mit 273.7 pm den Erwartungen für eine (Rh-Rh)-Einfachbindung [28, 32, 42, 43]. Die beiden Rhodiumionen werden asymmetrisch vom Cl(2)-Ion und von der C(1)O(1)-Gruppe überbrückt. Dabei ist das Cl(2)-Ion fester an das Rhodium(1) gebunden, während das Brücken-CO eine stärkere Bindung zum Rhodium(2) ausbildet. Die vier Atome Rh(1), Rh(2), Cl(2) und C(1) [und natürlich auch O(1)] liegen alle in einer Ebene und bilden einen Vierring. Ebenfalls in dieser Ebene kommen die beiden CO-Gruppen C(2)O(2) und C(3)O(3) zu liegen. Auffallend ist dabei, daß im Gegensatz zu Komplexen mit den Liganden $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ und vergleichbaren Strukturen [28, 32, 42, 43], die C(2)O(2)-Gruppe nahezu kollinear mit der Rh-Rh-Bindung auftritt und nicht wie die C(3)O(3)-Gruppe

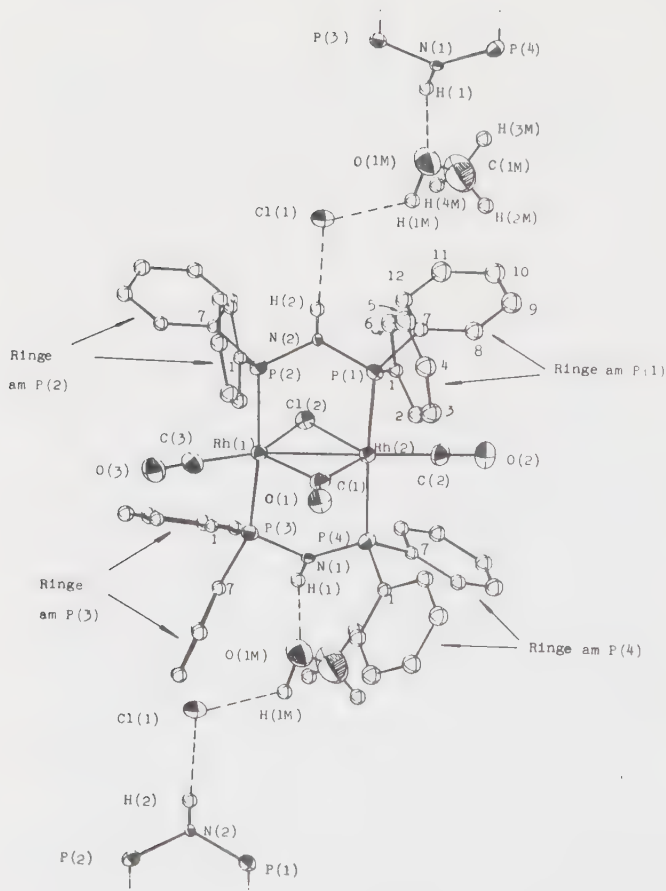


Fig. 11..ORTEP-Darstellung von $\underline{\underline{6w'}}$ mit der H-Brückenbindungs-Kette; Abkürzungen:--- = H-Brückenbindungslinien. Der Zusatz "M" bei der Atombezeichnung = Atome vom Solvat-Methanol.

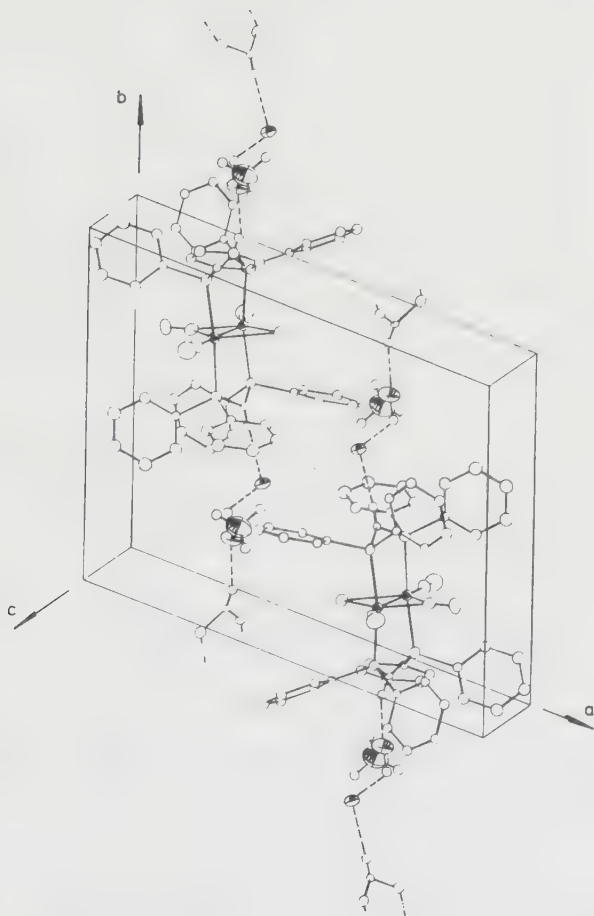


Fig. 12. ORTEP-Darstellung der Elementarzelle von $C_{12}H_{10}O_2$

deutlich zur Brücken-CO-Gruppe hin abgewinkelt ist. Schließlich werden die beiden Rhodiumatome nahezu transoid von den zwei Bis(diphenylphosphino)amin-Molekülen überbrückt. Die Winkelsummen am N(1)- bzw. N(2)-Atom ergeben jeweils innerhalb der Fehlergrenzen in etwa 360° . Daraus folgt, daß in den beiden koordinierten Bis(phosphin)amin-Liganden, sowohl die Atome N(2), H(2), P(2), P(1) als auch N(1), H(1), P(3) und P(4) nahezu in einer Ebene liegen. Zwar betragen die PNP-Winkel jeweils etwa 124° , jedoch liegen nur am N(2) die anderen Winkel in der gleichen Größenordnung, während beim N(1)-Atom größere Unterschiede beobachtet werden (Fig. 11; Tab. 6). Demnach ist anzunehmen, daß sich die einsamen Elektronenpaare am Stickstoff vorwiegend in Orbitalen mit p-Charakter befinden, so daß eine gute Überlappungsmöglichkeit mit den freien d-artigen Orbitalen der Phosphoratome möglich ist. In Übereinstimmung damit sind die PN-Abstände mit etwa 166 pm deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien von P und N (etwa 180 pm) [44], d.h. die PN-Bindungen besitzen Doppelbindungsanteile. Die Phosphoratome selbst weisen jeweils etwas verzerrt-tetraedrische Umgebung auf. Für die gleichseitigen Dreiecke PNP errechnet sich aus den Bindungsabständen und den 124° -Winkeln ein mittlerer P-P-Abstand von etwa 293 pm. Da dieser deutlich größer ist als der Rh-Rh-Abstand (273 pm), kommen die P-Atome der PNP-Liganden nicht senkrecht über den Rhodiumatomen zu liegen. Vielmehr weichen die starren PNP-Liganden, wie aus Fig. 13 gut ersichtlich,

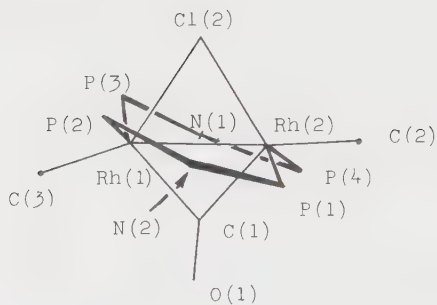


Fig. 13. Aufsicht auf den Rh(1)Cl(2)Rh(2)C(1)-Vierring in Richtung der Atome N(2) und N(1) der Phosphinliganden.

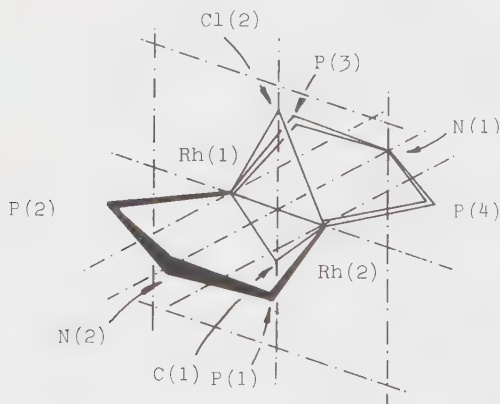
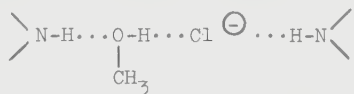


Fig. 14. Lage des Rh(1)Cl(2)Rh(2)C(1)-Vierrings zu den Rh(PNP)Rh-Chelatringen.

diesem Zwang durch eine Drehung (um eine gedachte N(1)-N(2)-Achse) gegenüber der Rh-Rh-Verbindungsline aus. Dies hat zur Folge, daß P(2) und P(3) nicht mehr streng axiale Positionen einnehmen und zum Brücken-chlorid hin abgewinkelt sind, während P(1) und P(4) in entsprechender Weise eine Abwinkelung zum Brücken-CO hin einnehmen. Durch die Drehung der Brücken-Phosphin-Liganden entstehen vermutlich bevorzugte Freiräume für die terminalen CO-Gruppen. Aus Fig. 14 wird ersichtlich, daß die gewellten Chelatringe nicht genau senkrecht zur Rh(1)Cl(2)Rh(2)C(1)-Ebene stehen.

Die Kationen von $\underline{\underline{6w}}'$ werden in einer unendlichen Kette, jeweils durch das Wasserstoffbrückenbindungssystem



miteinander verbunden (In Fig. 11 wird dieses System als N(1)-H(1)···O(1M)-H(1M)···Cl(1)···H(2)-N(2) indiziert, dabei steht "M" für Methanol). Die Ketten verlaufen parallel zur kristallographischen $\underline{b}$ -Achse. Sie zeigen im Querschnitt senkrecht zur $\underline{b}$ -Achse eine annähernd hexagonal dichteste Säulenpackung [45].

Zum Wasserstoffbrückenbindungssystem von $\underline{\underline{6w}}'$, wie es in Fig. 11 dargestellt wurde, ist zu bemerken, daß überall dort, wo die Brückenwasserstoffatome abgebildet wurden, deutliche Elektronendichten festgestellt werden konnten. Setzt man in Rechnung, daß die Lage der Wasserstoffe mit

einem großen Fehler behaftet ist, so läßt sich dennoch feststellen, daß die N(1)-H(1)...O(1M)-Brücke zwischen der einen NH-Gruppe des Kations und dem Solvat-Methanol leicht gewinkelt und die daran anschließende O(1M)-H(1M)...Cl(1)-Brücke zwischen methanolischer OH-Gruppe und Chloridion stärker gewinkelt ist. Die Wasserstoffbrückenbindung [Cl(1)...H(2)-N(2)] zwischen dem Chloridion und der zweiten NH-Gruppe des nachfolgenden Kations zeigt die erwartete Linearität. Bessere Kriterien für die Wasserstoffbrückenbindungen können die Abstände der Schweratome darstellen. Sie wurden aus dem Datensatz ermittelt und ergaben für NH...O = 282.2 pm, OH...Cl = 307.8 pm und Cl...H-N = 312.9 pm. Diese Ergebnisse stimmen mit den zahlreichen in der Literatur [46] für derartige H-Brückenbindungen genannten Werten sehr gut überein. Die Winkelung am Chlorid entspricht mit etwa 107° den Erwartungen für ein sp^3 -hybridisiertes Cl[⊖]-Ion.

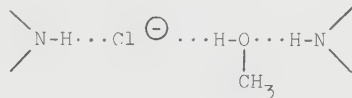
Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die vorliegende Röntgenstrukturanalyse den für das komplizierte Wasserstoffbrückenbindungssystem gemachten Strukturvorschlag [Kap. I., 41] voll bestätigte.

III. KAPITEL

Zur Kenntnis der Reaktionsweisen von Di- μ -chloro-bis-[dicarbonyl-rhodium(I)] gegenüber N,N-Bis(diphenylphosphino)alkylaminen

1. Einleitung

Über das komplexchemische Verhalten von Bis(diphenylphosphino)amin, $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$ (1) [10-13] gegenüber Di- μ -chloro-bis[dicarbonyl-rhodium(I)] (2) ist im Kapitel I. berichtet worden. Wegen der NH-Gruppe, die mit polaren Lösungsmitteln und Anionen häufig Wasserstoffbrückenbindungen eingeht [16, 17, 19], zeigen Rhodiumkomplexe des Liganden 1 vielfach strukturelle Besonderheiten [Kap. I., 16]. So erhält man Koordinationsverbindungen, die fast ausnahmslos Solvatmoleküle in das Kristallgitter einbauen und bei denen die molekularen oder ionischen Komplexeinheiten im Festzustand über die komplizierte Wasserstoffbrückenbindungssysteme [Kap. II.], etwa des Typs

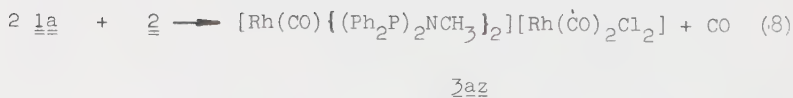
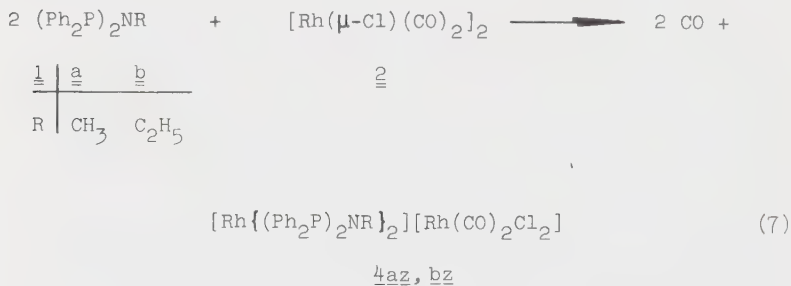


assoziiert sind. Vom Interesse war es nun, inwieweit sich Bildungstendenz und Reaktionsverhalten für derartige Komplexe ändern, wenn man die (NH)-Gruppierung durch (NCH_3) - und $(\text{NCH}_2\text{CH}_3)$ -Gruppen ersetzt, d.h. welche Komplexe ent-

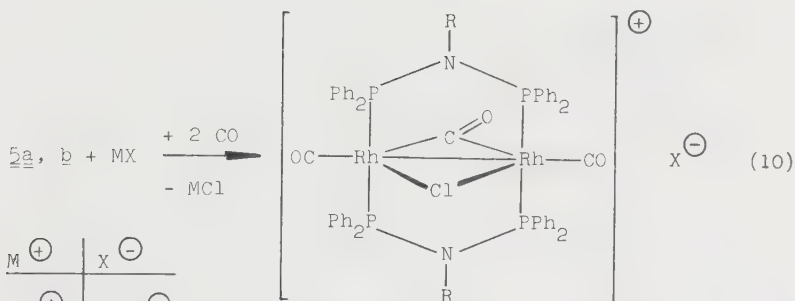
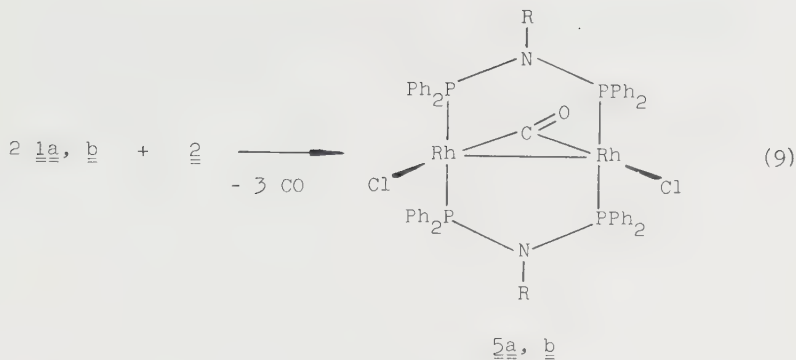
stehen, wenn man unter analogen Bedingungen die N,N-Bis-diphenylphosphino)alkylaminen $\underline{1a}, \underline{b}$ mit $\underline{2}$ reagieren läßt.

2. Darstellung und Reaktionsverhalten

Setzt man $\underline{1a}, \underline{b}$ mit $\underline{2}$ in Methanol im Molverhältnis 2:1 bei Raumtemperatur um, so bilden sich gemäß Gl. (7) die gelben Salze $\underline{4az}, \underline{bz}$ mit quadratisch-planarem Anion und Kation. Wird die Reaktion dagegen in Benzol durchgeführt, so entsteht mit $\underline{1a}$ überraschenderweise das orangefarbene, CO-haltige $\underline{3az}$ [Gl. (8)], während $\underline{1b}$ entsprechend Gl. (7) reagiert.



In siedendem Methanol setzen sich dagegen $\underline{1a}, \underline{b}$ und $\underline{2}$ zu den A-Frame-Komplexen $\underline{5a}, \underline{b}$ um [Gl. (9)]. Leitet man bei Raumtemperatur Kohlenmonoxid durch eine Suspension von $\underline{5a}, \underline{b}$ und NaBPh_4 bzw. NH_4PF_6 in Methanol, so bilden sich die 1 : 1-Elektrolyte $\underline{6ax-bx}$, [Gl. (10)]. In Methanol re-



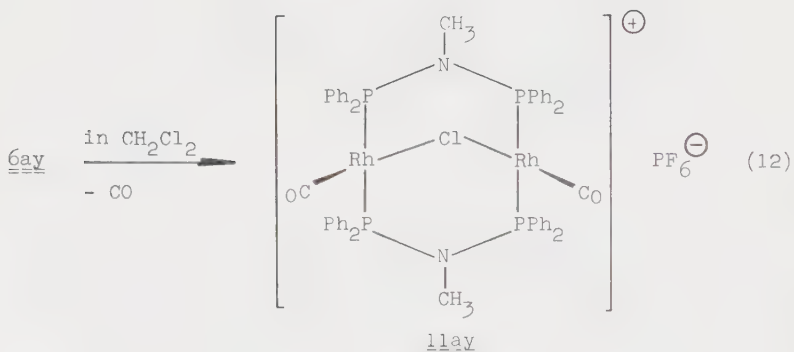
M ⁺	X ⁻
Na ⁺	BPh ₄ ⁻
NH ₄ ⁺	PF ₆ ⁻

$\underline{6}$	$\underline{ax}$	$\underline{bx}$	$\underline{ay}$	$\underline{by}$	$\underline{az}$	$\underline{bz}$
R	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅
X ⁻		BPh ₄ ⁻		PF ₆ ⁻		[Rh(CO) ₂ Cl ₂] ⁻

agieren $\underline{1a}, \underline{b}$ und $\underline{2}$ schließlich auch im Molverhältniss 4 : 3 und bei gleichzeitigem Einleiten von Kohlenmonoxid entstehen gemäß Gl. (11) die Salze $\underline{6az}, \underline{bz}$.



Beim Rückflußerhitzen in Dichlormethan eliminiert 6ay CO und bildet den lediglich chloridverbrückten Komplex 11ay [Gl. (12)].



Ganz allgemein läßt sich feststellen, daß 1a,b im Vergleich mit 1 ein teilweise anderes Reaktionsverhalten zeigen. So wurden bei 1 bisher keine Parallelen zu den Reaktionen (7) und (8) beobachtet, wohl aber für die Umsetzungen (9)-(11). Der Einbau von Solvatmolekülen unterbleibt erwartungsgemäß bei den Rhodium(I)-Komplexen mit 1a,b. Die Komplexe mit den Liganden 1a,b sind in polaren

Solventien wesentlich besser löslich als die homologen Derivate mit 1 [Kap. I.].

Leitfähigkeitsmessungen in Methylenchlorid bzw. Aceton weisen 3az, 4az, bz, 6ax-bz und 1lay als 1 : 1-Elektrolyte aus. Für 5a,b wurde der molekulare Bau durch FD-Massenspektren bewiesen.

3. Spektrometrische Ergebnisse

3.1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und ^1H -NMR-Spektren

Während die ^1H -NMR-Spektren (s. experimenteller Teil) nur die Zusammensetzungen der Verbindungen bestätigen, folgen die Strukturen der Komplexe vorwiegend aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- (s. experimenteller Teil) und den IR-, FIR- und Raman-Daten (Tabellen 7-10).

Die Substanzen zeigen nur in wenigen Lösungsmitteln wie Methylenchlorid und Aceton eine ausreichende Löslichkeit. Bei 6bx und 6by war sie jedoch auch in diesen Lösungsmitteln für die Aufnahme von $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -PFT-Spektren ungenügend. Wegen der nicht allzu großen Löslichkeit aller Komplexe konnten $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren nur bei Raumtemperatur aufgenommen werden.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 4az, bz zeigen entsprechend einer quadratisch-planaren Struktur der Kationen jeweils ein Singulett bei $\delta = 65$, das durch Kopplung mit ^{103}Rh ($I = 1/2$) zum Dublett aufgespalten ist. Die Kopplungskonstante von etwa 120 Hz ist charakteristisch für derartige

Komplexe [16]. Auch das fünffach koordinierte 3az zeigt entsprechend vier magnetisch äquivalenten P-Atomen ein ähnliches ^{31}P -Signal. Als Struktur kommt demgemäß ein tetragonal-pyramidales, mit CO in axialer Position, oder ein fluktuierendes trigonal-bipyramidales Koordinationspolyeder in Frage [47, 48]. Die Kopplungskonstante von etwa 108 Hz [16] entspricht diesen Erwartungen. Für die A-Frame-Komplexe 5a,b und für die vierfachverbrückten Kationen der Salze 6a,x-z und 6bz werden in Übereinstimmung mit den Strukturvorschlägen, Multipletts beobachtet, die als AA'A''A'''XX'-Systeme zu analysieren sind [Kap. I., 16, 28, 30, 40, 49]. In erster Näherung läßt sich zwischen den beiden Hauptsignalen [28, 30, 40, 49] eine Rh-P-Kopplung feststellen, die bei den A-Frame-Komplexen in charakteristischerweise 124 Hz und bei den vierfach ligandenverbrückten Komplexen 94-99 Hz beträgt [49]. Beim Kation von 11ay, das keine Rh-Rh-Bindung mehr aufweist, hat das Multiplett erwartungsgemäß [28] eine deutlich einfachere Struktur. Von den das Hexafluorophosphatanion enthaltenen Salzen (v) reichte nur bei 11ay die Konzentration aus, um Teile des PF_6 -Septetts eindeutig zu identifizieren.

3.2. ESR-Spektren

Die ESR-Spektren der in CH_2Cl_2 gelösten 5a,b und 6ax-bz ergaben für diese Verbindungen ausnahmslos diamagnetisches Verhalten. Sie stützen das Vorliegen von Metall-Metall-Bindungen in diesen Komplexen.

3.3. Schwingungsspektren

Bei den Schwingungsspektren der Komplexe wird auf die Wiedergabe der substituentenunabhängigen und der substituentenabhängigen Phenylschwingungen [50, 51] von 1a, b verzichtet. Lediglich die substituentenabhängige Schwingung P-sens. q [51], die bei der Komplexbildung erwartungsgemäß um ca. 10 cm^{-1} kurzweilig verschoben wird und möglicherweise mit der im gleichen Frequenzbereich auftretenden, intensiven (NC)-Valenzschwingung der Liganden koppelt, findet sich in den Tabellen 7-10. Bemerkenswert erscheint, daß die (NC)-Valenzschwingungsbande bei den Chelatkomplexen 3az und 4az, bz im Vergleich zu den freien Liganden 1a, b [50], um etwa $30\text{-}60\text{ cm}^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen verschoben auftritt, während sie bei den ligandenverbrückten Komplexen 5a, b, 6ax-bz um ca. $10\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben wird. Offensichtlich ist sie gegenüber Winkeländerungen am Stickstoff sehr empfindlich, denn mit einer Veränderung des Bindungsgrades ist bei der N-Alkylbindung wohl nicht zu rechnen. Auch hinsichtlich der asymmetrischen (NP_2)-Valenzschwingungsbande unterscheiden sich die Chelat- und ligandenverbrückten Komplexe deutlich. Während diese Bande bei den Chelatkomplexen 3az und 4az, bz um etwa $10\text{-}25\text{ cm}^{-1}$ langweiliger beobachtet wird als bei den unkoordinierten 1a, b, tritt sie bei 5a, b; 6ax-bz und 11ay um $20\text{-}40\text{ cm}^{-1}$ kurzweiliger auf. Die symmetrische (NP_2)-Valenzschwingungsbande erfährt bei allen Komplexen eine kurzweilige Verschiebung von etwa $10\text{-}30$ Wellenzahlen.

TABELLE 7

CHARAKTERISTISCHE SCHWINGUNGSBANDEN (cm^{-1}) VON ZnZ und $\text{ZnZ} \cdot \text{bz}$

Zuordnung	ZnZ		ZnZ		$\text{ZnZ} \cdot \text{bz}$	
	IR/FIR	Raman	IR/FIR	Raman	IR/FIR	Raman
	fest a)	fest b)	fest a)	fest b)	fest a)	fest b)
$\text{V}(\text{CO})$ (Anion)	2060 sst 1983 sst	2070 st 1995 sst	2050 sst 1972 sst	2070 st 1993 sst	2050 sst 1970 sst	2053 s, br 1972 s, br
$\text{V}(\text{CO})$ (Kation)	1943 sst	1973 m-st, Sch	1950 s			
$\text{O}(\text{CH}_3)$	1135 m-st	1133 s-m	1140 s-m	1150 m	1135 m-st,	Aceton-
$\text{V}(\text{N-C})$ und P-sens. q	1105 m-st, Sch 1097 st	1100 m 1099 m	1103 m, Sch 1100 m-st	1105 st 1100 st	1125 st 1099 sst	1131 s 1099 m
$\text{V}_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$	335 st 328 st ^{d)}	335 st	324 m-st	327 st	371 st	
$\text{V}_s(\text{H}_2\text{O})$	642 m-st	643 m	640 s	640 m	635 m	639 s
$\text{O}(\text{CH}_2)?$					603 s	Aceton-
$\text{O}(\text{CH}_2-\text{O})$	560 s-m	560 s-m	553 s	569 s-m		Banden
$\text{V}(\text{Rh-C})$	510 m	510 m	502 m	510 m	unter Ph-	507 s-m
			461 s	452 s-m, LM-Bde.	3de.	459 s, br
$\text{V}(\text{Rh-Cl})$	318 m	316 s, br	322 m-st		325 s-m	325 s
	290 m		290 m-st	308 s-m	291 s-m	308 s

a) fest in KBr unter 400 cm^{-1} in Polyäthylän, b) feste Reinsubstanz, c) ZnZ versetzt sich langsam in CH_2Cl_2 , daher wurde die Substanz in Aceton vermessen, d) Kristalleffekt. Abkürzungen: s. Tab. 2.

TABELLE 8

CHARAKTERISTISCHE SCHWINGUNGSBANDEN (cm^{-1}) VON $\underline{5a, b}$

Zuordnung	<u>5a</u>			<u>5b</u>		
	IR/FIR		Raman	IR/FIR		Raman
	fest ^{a)}	CH_2Cl_2	fest ^{b)}	fest ^{a)}	CH_2Cl_2	fest ^{b)}
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1785 Sch ^{c)} 1778 sst	1785 m-st	1781 s	1775 sst	1786 m-st	1777 s
F-sens. q	1098 sst	1099 m	1103 m	1096 st	1100 m	1098 s-m
und $\nu(\text{N}-\text{C})$	1060 sst	1060 m	1085 Sch	1059 st	1058 m	1060 s
$\nu(\text{C}-\text{C})$				925 st	930 m	
$\nu_{\text{as}}(\text{NF}_2)$	870 sst	880 m		895 m Sch	CH_2Cl_2 - Bande	
$\nu_{\text{s}}(\text{NF}_2)$	638 sst	638 m-st	656 s	629 st	630 m-st	
$\delta(\text{Rh}-\text{CO})$			546 s			562 s 546 s
$\nu(\text{Rh}-\text{C})$	480 s	475 s	479 s-m	481 m	485 m	488 s-m 479 s-m
$\nu(\text{Rh}-\text{Cl})$	318 m-st 283 s-m		328 s 297 s-m	308 m-st 294 s-m		307 s 297 s
$\nu(\text{Rh}-\text{Rh})$	178 s-m		174 m	178 s-m		175 s-m, br

a) fest in KBr ab 400 cm^{-1} in Polyethylen, b) feste Reinsubstanz, c) Kristalleffekt.

Abkürzungen s. Tab. 2.

Die in den Komplexen $\underline{\underline{3az}}$, $\underline{\underline{4az,bz}}$ (Tab. 7) und $\underline{\underline{6az,bz}}$ (Tab. 9, 10) enthaltenen quadratisch-planaren all-cis- $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ -Anionen können sehr leicht und eindeutig an Hand ihrer $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{RhCl})$ -Valenzschwingungsbanden identifiziert werden [Kap. I., 38, 39, 42, 52]. Die $\delta(\text{RhCO})$ - und $\nu(\text{RhC})$ -Banden dieses Anions lassen sich nur in den Raman-Spektren eindeutig feststellen, da dort, im Gegensatz zu den IR-Spektren, die Phenylbanden von $\underline{\underline{1a}}$, $\underline{\underline{b}}$ wegen ihrer geringen Intensität nicht stören. Die Schwingungsspektren von $\underline{\underline{3az}}$ zeigen die $\nu(\text{CO})$ -Bande des Kations im Erwartungsbereich [Kap. I.] von 1950 cm^{-1} . $\underline{\underline{5a,b}}$ stimmen hinsichtlich der Lage der $\nu(\text{C=O})$ - bzw. $\nu(\text{RhCl})$ -Banden (Tab. 8) [Kap. I., 47] mit den durch Röntgenstrukturanalyse abgesicherten A-Frame-Komplexen $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{CH}_2]_2\text{Br}_2$ [33] und $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Ph}_2\text{P-C}_4\text{H}_4\text{N})_2\text{Cl}_2$ [34] völlig überein. Dementsprechend können ihre Strukturen durch Analogieschluß als gesichert angesehen werden. Für $\underline{\underline{5a,b}}$, als auch für $\underline{\underline{6ax-bz}}$ konnten die Rh-Rh-Bindungen noch durch die entsprechenden intensiven Raman-Banden bei etwa 170 cm^{-1} belegt werden. Die in den Schwingungsspektren von $\underline{\underline{6ax-bz}}$ (Tab. 9, 10) auftretenden zwei Banden bei etwa 2010 und 1990 cm^{-1} können eindeutig den (CO) -Valenzschwingungen der beiden endständigen, kationischen CO-Gruppen zugeordnet werden. Entsprechend einer angenäherten C_{2v} -Punktsymmetrie der Koordinationspolyeder der Kationen ist die Bande bei 2010 cm^{-1} auf Grund ihrer IR-Intensität der symmetrischen Schwingung (A_1) der beiden kollinearen, trans-

TABELLE 9 CHARAKTERISTISCHE SCHWINGUNGSBANDEN (cm^{-1}) VON $\text{Ga}_2\text{X}_2\text{Z}$ UND $\text{In}_2\text{X}_2\text{Z}$

Zuordnung	663			662			661		
	IR/FIR	Raman	ν_{as}	IR/FIR	Raman	ν_{as}	IR/FIR	Raman	ν_{as}
$\nu(\text{CO})$ Anion	(rest ^a)	CH_2Cl_2	(rest ^b)	(rest ^a)	Aceton	(rest ^b)	(rest ^a)	CH_2Cl_2	(rest ^b)
	2010 m	2020 Sch	2009 s	2018 Sch	2015 Sch	2010 s	2055 m-st	2072 m-st	2057 s
$\nu(\text{C})$ Kation	1992 sst	2000 sst	2000 Sch	1987 sst	1998 st		1985 st	1995 sst	1978 s
	1865 m-st	1881 m	1865 s	1870 m-st	1880 m	1869 s	1975 m-st	1995 sst	1974 s
$\nu(\text{CO})$ Anion	1855 m ^c		1854 s ^c				1872 m	1880 m	1877 s-m
P-sens. q	1089 m-st	1100 m	1098 s-m	1100 m	Aceton-	1102 s-m	1099 m		
	1037 st	1048 m	1030 s-m	1042 m	Banden	1031 m	1038 m	1046 m	1033 m
$\nu_{\text{as}}(\text{N}_2)$	888 m-st	CH_2Cl_2 -		894 m-st			894 m-st		
		Bande		895 st					
$\nu(\text{F}_2)$ Flu	640 m	629 s-m	649 s	642 m			638 m	641 m	656 s
		555 s	564 ss	557 md		552 s-m	550 s	557 s	554 m
$\delta(\text{RHO})$			549 s-m						
	480 s	482 ss	488 s			485 s-m	470 s	485 s	488 m
$\nu(\text{Rh}-\text{C})$			480 s			461 s, br			456 m
			450 s						444 Sch
$\nu(\text{Rh}-\text{Cl})$							323 m-st, br		309 m
							294 m-st		282 s-m
$\nu(\text{Rh}-\text{Cl}-\text{Rh})$	242 s-m		238 m				234 s-m		224 m
	214 m		210 s-m				212 m, br		288 s-m
$\nu(\text{Rh}-\text{Rh})$			161 s-m		163 m				165 m-st

a) fest in KBr, bei 400 cm⁻¹ in Polyethylen, b) feste Reineubstanz, c) Kristalleffekt, d) Aus Intensitätsgründen mit $\frac{1}{10}$ (P), Abkürzungen s. Tab. 2.

TABELLE 10

CHARAKTERISTISCHE SCHWINGUNGSBANDEN (cm^{-1}) VON $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$

Zuordnung	6bX 三三三		6bY 三三三		6bZ 三三三	
	IR/FIR	Raman	IR/FIR	Raman	IR/FIR	Raman
	fest ^{a)}	CH ₂ Cl ₂ fest ^{b)}	fest ^{a)}	CH ₂ Cl ₂ fest ^{b)}	fest ^{a)}	CH ₂ Cl ₂ fest ^{b)}
V(CO)Anion						
V(CO)Kation	2002 m 1987 st	2010 s, Sch 1998 sst	1997 m 1976 sst 1945 s e)	2010 s, Sch 1996 st	2055 st 2010 m 1990 sst 1975 st	2070 m 2010 s, Sch 1995 sst 1995 sst 1974 m
V(CO)Anion						
V(C=O)	1862 m-st	1878 m	1870 st	1875 m	1871 m	1872 m
P-sens. q	1093 m	1100 m	1096 m-st	1099 m	1099 m-st	1099 m
V(N-C)	1028 m	1040 m	1034 m-st	1039 m	1036 m-st	1039 m
V(C-C) und V ₈ (NP ₂)	919 m 908 m	922 m 910 m	921 m 909 m-st	923 m 911 m-st	918 m, Sch 908 m-st	922 m 910 m-st
V(PF ₆) ⁻ Li ⁺			825 st	848 st		
V ₈ (NP ₂)	628 s-m	628 s-m	628 m	631 m	628 m	628 m
δ(RhCO)			544 s-m	556 m-st ^{f)}	555 s-m	548 m
V(Rh-C)	483 s	492 s	478 s-m 454 s-m	475 s	462 s 453 Sch	493 m
					472 s	
V (Rh-Cl)					323 m-st	321 m
					294 m-st	297 s
V(Rh-Cl-Rh)	240 m 215 m	240 s, br	243 s-m 208 s-m	232 s-m 216 s-m	238 m 211 m-st	235 Sch 215 m-st
(Rh-Rh)						166 sst

a) fest in KBr ab 400 cm^{-1} in Polyethylen, b) reine Festsubstanz, c) mit $\delta(\text{CH})$ der C_6H_5 -Ringe⁵¹⁾, d) mit $\alpha(\text{CCC})$ der C_6H_5 -Ringe⁵¹⁾.e) Kristalleffekt, f) Aus Intensitätsgründen mit $\delta(\text{PF}_6)^-\text{Li}^+$ Abkürzungen s. Tab. 2.

ständigen CO-Gruppen zuzuordnen. Als A_1 -Bande wird sie, trotz der Polarität der CO-Gruppen, auch in den Raman-Spektren mit geringer Intensität beobachtet. Auffallend ist nun, daß bei 11ay diese beiden $\nu(\text{CO})$ -Banden mit größer und annähernd gleicher Intensität in den IR-Festkörper- und -Lösungsspektren auftreten. Daraus kann für 11ay gefolgert werden, daß die beiden CO-Gruppen in dessen Kation nicht mehr trans-, sondern cis-ständig angeordnet sind und das Kation die vorgeschlagene gewinkelte C_{2v} -Symmetrie besitzt. Bei 6az, bz fällt in den IR-Lösungsspektren die langwelligste $\nu(\text{CO})$ -Absorption des Kations jeweils mit der langwelligsten Bande des $[\text{cis-Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ -Anions zusammen. Insgesamt läßt sich feststellen, daß die Schwingungsspektren der Kationen von 6ax-bz nicht nur hinsichtlich der $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -, sondern auch bezüglich der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -, $\delta(\text{RhCO})$ -, $\nu(\text{RhC})$ -, $\nu(\text{RhClRh})$ - und $\nu(\text{RhRh})$ -Banden (Tab. 9, 10) völlig mit den IR- und Raman-Spektren des durch Röntgenstrukturanalyse abgesicherten $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})\{\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NH}\}_2(\text{CO})_2]\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (6w') (s. Kapitel II) übereinstimmen. Demgemäß sind die Strukturen der Kationen 6ax-bz als gesichert anzusehen. 11ay zeigt die (RhClRh) -Valenzschwingungsbande gemäß der Koordinationszahl 4 des Rhodiums bei deutlich höheren Wellenzahlen, aber immernoch im gleichen Bereich wie sie für 2 und $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$ ($280\text{-}240\text{ cm}^{-1}$) beobachtet werden. Die in 6ay, by und 11ay enthaltenen PF_6 -Anionen (O_h -Symmetrie) wurden durch ihre charakteristische IR-aktive PF_6 -Valenz-

schwingungsbande (F_{1u}) bei etwa 885 cm^{-1} identifiziert
[53].

IV. KAPITEL

Neue Rhodium(I)-Chelatkomplexe mit N,N-Bis(diphenylphosphino)alkyl- und -arylaminen

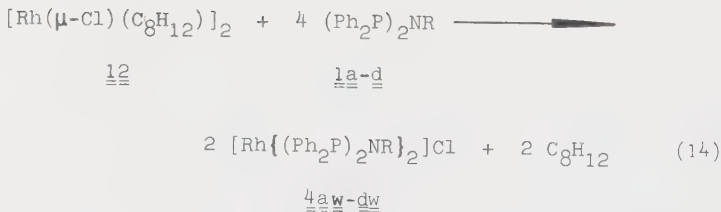
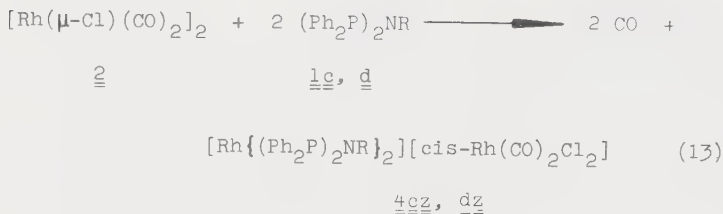
1. Einleitung

Übergangsmetallkomplexe mit Bis(diphenylphosphino)aminen waren bis vor einigen Jahren nur vereinzelt bekannt geworden [54]. In neuerer Zeit fanden derartige Liganden wegen ihrer vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten zunehmend Eingang in die Komplexchemie [14, 22, 55-57, Kap. I. und II.]. Kapitel III. berichtete über das komplexchemische Verhalten von N,N-Bis(diphenylphosphino)alkylaminen gegenüber Di- μ -chloro-bis[dicarbonyl-rhodium(I)] (2). In diesem Kapitel werden nun das Reaktionsverhalten von 2 gegenüber N,N-Bis(diphenylphosphino)arylaminen, sowie Reaktionen von Di- μ -chloro-bis[η -1.5-cyclooctadien-rhodium(I)] (12) mit N,N-Bis(diphenylphosphino)alkyl- und -arylaminen beschrieben.

2. Präparative Ergebnisse

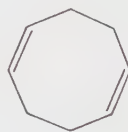
Setzt man Di- μ -chloro-bis[dicarbonyl-rhodium(I)] (2) mit N,N-Bis(diphenylphosphino)phenyl- bzw. -p-tolylamin (1e, d) [50] in Benzol bei 20 °C im Molverhältnis 1 : 2 um, so bilden sich entsprechend Gl. (13) die gelben 1 : 1-Elektrolyte 4cz, dz mit quadratisch-planaren Kationen und Anionen. Di- μ -chloro-bis[η -1.5-cyclooctadien-rhodium(I)]

(12) reagiert dagegen mit Bis(diphenylphosphino)methyl- bzw. -ethylamin (1a,b) und 1c,d im Molverhältnis 1 : 4 zu den gelben quadratisch-planaren 1 : 1-Elektrolyten 4aw-dw [Gl. (14)].



	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>
R	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	p-CH ₃ -C ₆ H ₄

C₈H₁₂ =



In diesem Zusammenhang erscheint es erwähnenswert, daß 2 mit 1c,d in Benzol bei Anwendung eines Molverhältnisses von 1 : 4, jeweils nur zu einem Gemisch reagiert, das vermutlich 4cw,dw und, wie IR-spektroskopisch an Hand der anionischen ν(CO)-Banden bei 2065 und 1980 cm⁻¹ (KBr) bewiesen [Kap. III., 38, 39, 52], auch 4cz,dz enthält. Da eine Auftrennung des Gemisches nicht möglich war, wurde

die Reaktion nicht weiter untersucht. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Umsetzung von 2 mit 1a,b. Bei Anwendung eines Molverhältnisses von 1 : 4 isoliert man in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur jeweils ein Produkt, das u. a. als einzigen CO-haltigen Komplex $[\text{Rh}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) enthält. Letzterer wurde jeweils IR-spektroskopisch an Hand der charakteristischen $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen [16, 52] des Kations bei 1958 (KBr) bzw. 1970 (CH_2Cl_2) cm^{-1} identifiziert. Eine Auftrennung der Komponenten war auch hier nicht möglich.

Leitet man durch eine Lösung von 4aw-dw in Dichlormethan Kohlenmonoxid, so bilden sich die nur in Lösung und in CO-Atmosphäre stabilen, fünffach koordinierten Komplexe $[\text{Rh}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{Cl}$ (3aw-dw). Da Komplexe dieses Typs mit $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$ [16] und vergleichbaren Liganden bereits bekannt sind [47, 58, 59], war die IR-spektroskopische Identifizierung von 3aw-dw an Hand der $\nu(\text{CO})$ - und anderer Banden sehr leicht möglich (Tab. 11). Versuche 3aw-dw durch Zugabe von Diethylether zu isolieren führten zwar zu Fällungen, jedoch verlieren diese Produkte laufend CO und man erhält vorwiegend wieder 4aw-dw. Wie aus den Intensitäten der CO-Valenzschwingungsbanden ersichtlich (Tab. 11) ist die Bildung von 3aw, bw mehr begünstigt als die von 3cw, dw.

TABELLE 11
CHARAKTERISTISCHE IR-BANDEN (cm^{-1}) VON $[\text{Rh}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{Cl}$ ($\overline{\text{Zaw-dw}}$)
IN CH_2Cl_2 -LÖSUNGEN

Zuordnung	$\overline{\text{Zaw}}$	$\overline{\text{Zbw}}$	$\overline{\text{Zow}}$	$\overline{\text{Zdw}}$
$\nu(\text{CO})$	1977 sst	1964 sst	1985 st	1982 m-st
$\text{N-C}_6\text{H}_4(\text{H}/\text{CH}_3)$ -sens. q			1218 st	1220 m-st
$\nu(\text{N-C})$	1132 m-st	1115 m-st		
$\text{N-C}_6\text{H}_4(\text{H}/\text{CH}_3)$ -sens. r und $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$	830 sst	870 st	938 st	942 m
$\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$	640 m-st	625 m-st	670 m-st	606 m

Abkürzungen s. Tab. 2.

3. Spektroskopische Ergebnisse

3.1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und ^1H -NMR-Spektren

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und ^1H -NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen, da die Verbindungen allgemein nur eine mäßige Löslichkeit besitzen und bei tiefen Temperaturen vielfach aus den Lösungen ausfallen.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 4aw-dw und 4cz,dz zeigen entsprechend einer quadratisch-planaren Struktur der Kationen jeweils ein Singulett, das durch Kopplung mit $^{103}\text{Rhodium}$ ($I = 1/2$) zum Dublett aufgespalten ist (Tab. 12). Im Vergleich zu den unkoordinierten $1\text{a}, \text{c}, \text{d}$ [50] und 1b [$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$: 61.59 ppm, CHCl_3] sind die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von 4aw-dw und 4cz,dz nach tieferem Feld verschoben. Die ^1H -NMR-Spektren (Tab. 12) bestätigen im wesentlichen nur die Zusammensetzung der Komplexe. Auffallend ist lediglich bei 4cz und 4cw , daß die Protonensignale der $\text{N-C}_6\text{H}_5$ -Gruppierung als ABC-Signal beobachtet werden. Jedoch läßt sich der C-Anteil integrationsmäßig wegen der Nachbarschaft des $\text{P-C}_6\text{H}_5$ -Multipletts nicht eindeutig erfassen und zuordnen. Dementsprechend wurde eine summarische Zuordnung für den B- und C-Anteil (Tab. 12) angegeben. Die beobachteten Kopplungskonstanten entsprechen den Erwartungen [16, 50, 60].

TABELLE 12

$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- UND ^1H -NMR-DATEN VON $[\text{Rh}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ ($\underline{\text{Rh}}-\underline{\text{dH}}$) UND $[\text{Rh}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]^-$ ($\underline{\text{Rh}}-\text{Rh}(\text{NR})_2\text{Cl}_2$) ($\underline{\text{Cz}}$, $\underline{\text{Hz}}$)

Nr.	$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ^{a)}	^1H -NMR ^{b)}
	$\delta(^3\text{P}\{^1\text{H}\})$ [Hz]	$\delta(^1\text{H})$
$\underline{\text{Rh}}$	65,61 d	120,00
		7,40 m (4OH, P-C ₆ H ₅)
		2,61 m (6H, N-CH ₃)
$\underline{\text{dH}}$	66,44 d	120,00
		7,37 m (4OH, P-C ₆ H ₅)
		2,98 m (4H, N-CH ₃ -)
		0,77 t (6H, CH ₂ -CH ₃ , J = 6,4 Hz)
$\underline{\text{Cz}}$	71,47 d	122,07
		7,38 m (4OH, P-C ₆ H ₅)
		7,07, 6,98 (6H, N-C ₆ H ₅ , C+B: ARC-Signal); 6,55, 6,46 (4H, N-C ₆ H ₅ , A)
$\underline{\text{dH}}$	71,54 d	122,07
		7,38 m (4OH, P-C ₆ H ₅)
		6,81 ($\underline{\delta}_A$), 6,35 ($\underline{\delta}_B$) {8H, N-C ₆ H ₅ -, AB-Signal, J = 8 Hz}
		2,19 s (6H, -C ₆ H ₅ -CH ₃)
$\underline{\text{Cz}}$	71,47 d	122,07
		7,35 m (4OH, P-C ₆ H ₅)
		7,02, 6,92 (6H, N-C ₆ H ₅ , C+B: ARC-Signal); 6,53, 6,49 (4H, N-C ₆ H ₅ , A)
$\underline{\text{dH}}$	71,43 d	122,07
		7,37 m (4OH, P-C ₆ H ₅)
		6,82 ($\underline{\delta}_A$), 6,36 ($\underline{\delta}_B$) {8H, N-C ₆ H ₅ -, AB-Signal, J = 8 Hz}
		2,24 s (6H, -C ₆ H ₅ -CH ₃)

a) Lösungsmittel: CH₂Cl₂, Aufnahmebedingungen s. Tab. 1.

b) Lösungsmittel: CD₂Cl₂, Aufnahmebedingungen s. Tab. 1.

3.2. Schwingungsspektren

Die Schwingungsspektren von $\underline{4cz}, \underline{dz}$ (Tab. 13) zeigen für das quadratisch-planare $[\text{cis-Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ -Anion in Übereinstimmung mit der C_{2v} -Symmetrie [Kap. III. 3.3, 38, 39, 52, 61, 62] zwei $\nu(\text{CO})$ -, zwei $\nu(\text{RhC})$ - und zwei $\nu(\text{RhCl})$ -Banden (Tab. 13). Die asymmetrischen (NP_2)-Valenzschwin-

TABELLE 13

CHARAKTERISTISCHE SCHWINGUNGSBANDEN (cm^{-1}) VON $[\text{Rh}(\text{Pt}_2\text{P})_2\text{NR}]_2[[\text{cis-Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]]$ ($\underline{4cz}, \underline{dz}$)

Zuordnung	$\underline{4cz}$				$\underline{dz}$			
	IR/FIR		Raman		IR/FIR		Raman	
	fest ^{a)}	CH_2Cl_2	fest ^{b)}		fest ^{a)}	CH_2Cl_2	fest ^{b)}	
$\nu(\text{CO})$	2060 st 1978 sst	2068 st 1992 st			2055 sst 1975 sst	2070 m-st 1991 m-st	2054 s 1970 s	
$\text{N-C}_6\text{H}_4(\text{H}/\text{CH}_3)$ sens. q	1225 m	1228 m	1228 s-m		1227 m-st	1230 m	1231 s-m	
P-Ph sens. q	1103 m	1105 m	1102 s-m		1099 st	1105 m	1101 s-m	
$\text{N-C}_6\text{H}_4(\text{H}/\text{CH}_3)$ sens. r und $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$	937 st 878 m-st	940 m-st 878 m			940 st 900 sst	942 m LM-Rde.		
$\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$	666 m	670 m	672 ss		607 m	605 m		
$\nu(\text{RhC})$			500 s, br				513 s 460 s	
$\nu(\text{RhCl})$	320 m-st 294 m-st		323 s 278 s		326 m-st 296 m-st		322 s, br 274 s	

a) 4000-400 cm^{-1} ; fest in KBr, unterhalb 400 cm^{-1} fest in Polyethylen, b) reine Festsubstanz; Abkürzungen: s. Tab. 2.

gungsbanden der Alkylaminphosphine $\underline{1a}, \underline{b}$ (fest in KBr; $\underline{1a}$: 848 sst, $\underline{1b}$: 878 st [cm^{-1}]) werden für $\underline{4aw}, \underline{bw}$ (s. Exp.-Teil) und $\underline{3aw}, \underline{bw}$ (Tab. 11) um 10-30 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben beobachtet. Dieses Verhalten steht in Einklang mit der monometallischen, chelatartigen Wirkungsweise [Kap. III. 3.3.] der Liganden. Für $\underline{3cw}, \underline{dw}$ (Tab. 11), $\underline{4cw}, \underline{dw}$ (Exp.-Teil) und $\underline{4cz}, \underline{dz}$ (Tab. 13) kann eine eindeutige Bandenzuordnung für die asymmetrischen (NP_2)-Valenzschwingung nicht gegeben werden, da im gleichen Bereich die N-sens. C_6H_5 - bzw. $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ -Schwingung q [50, 51] auftritt und diese bei der Metallkoordination von $\underline{1c}, \underline{d}$ ganz offensichtlich an Intensität gewinnt. So beobachtet man für die Komplexe mit den Arylamindiphosphin-Liganden im Bereich von 875-940 cm^{-1} zwei intensive IR-Absorptionen, die scheinbar gegenüber den freien Liganden $\underline{1c}, \underline{d}$ [50] ihre Positionen kaum verändert haben. Nimmt man jedoch an, daß auch bei $\underline{3cw}, \underline{dw}$, $\underline{4cw}, \underline{dw}$ und $\underline{4cz}, \underline{dz}$ wie bei den Alkylamindiphosphin-Komplexen $\underline{3aw}, \underline{bw}$ und $\underline{4aw}, \underline{bw}$ die $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$ -Bande deutlich langwellig verschoben wurde, so ist die Bande bei etwa 940 cm^{-1} als N-sensitiven Schwingung r [50, 51] anzusprechen, während die Bande zwischen 875-900 der $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$ zuzuordnen wäre. Die X-sensitiven Schwingungsbanden q (X = N, P) [51] der $\text{P-C}_6\text{H}_5$ -, $\text{N-C}_6\text{H}_5$ - und $\text{N-C}_6\text{H}_4$ -Gruppen [50] werden bei der Koordination von $\underline{1c}, \underline{d}$ erwartungsgemäß um 10-15 cm^{-1} zu höherer Energie verschoben. Gegenüber $\underline{1a-d}$ ebenfalls zu höheren Wellenzahlen verschoben (10-40 cm^{-1}), wird in allen Komplexen die symmetrische (NP_2)-Valenzschwingungsbande beobachtet.

V. KAPITEL

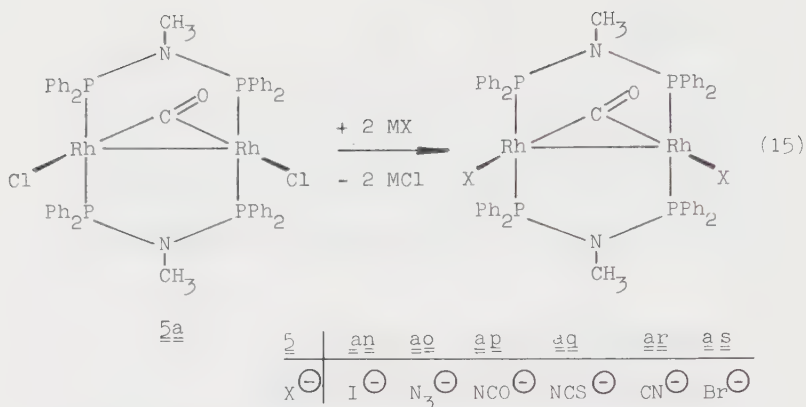
Das Reaktionsverhalten des A-Frame-Komplexes μ -Carbonyl-bis[μ -N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']-bis-[chlororhodium(I)] gegenüber Alkalimetallhalogeniden, -pseudohalogeniden, Schwefeldioxid und Schwefelkohlenstoff

1. Einleitung

Kürzlich wurde über die A-Frame-Komplexe $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NR}]_2\text{Cl}_2$ ($\text{R} = \text{H, CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) [35, 63, 64] berichtet. Von diesen allgemein nur mäßig löslichen Verbindungen zeigt $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NCH}_3]_2\text{Cl}_2$ (5a) die günstigsten Lösungseigenschaften. Dementsprechend schien 5a für Reaktionen mit nucleophilen Reagentien am besten geeignet. Weiterhin waren auch bei 5a, im Gegensatz zu dem Homologen mit $\text{R} = \text{H}$ (5') [Kap. I.], keine Komplikationen während des Reaktionsablaufs durch die Ausbildung wasserstoffbrückengebundener $\text{NH}\cdots\text{Solvate}$ [35, 63] zu erwarten.

2. Präparative Ergebnisse

Setzt man 5a mit KI oder den Pseudohalogeniden NaN_3 , KOCN , KSCN und KCN in Methanol bei Raumtemperatur im Molverhältnis 1 : 2 um, so bilden sich die braunen, orangefarbenen bis gelben Halogeno- und Pseudohalogeno-A-Frame-Komplexe 5an-r [Gl. (15)].



Die Reaktion von $\underline{5a}$ mit KBr führt trotz eines Überschusses an KBr und einer Reaktionszeit von 24 h nur zu einem Gemisch aus unumgesetzten $\underline{5a}$, $\underline{5as}$ und $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{N-CH}_3]_2(\text{Br})\text{Cl}$ ($\underline{13a}$) (Fig. 15). Die Komponenten sind voneinander nicht trennbar; sie können jedoch massenspektroskopisch an Hand ihrer $(\text{M-CO})^+$ -Peaks identifiziert werden. Mit NaF reagiert $\underline{5a}$ unter den obengenannten Reaktionsbedingungen nicht. Versuche mit Ag_2CO_3 und Ammoniumfluorid einen Chlorid-Fluorid-Austausch an $\underline{5a}$ zu erzwingen [65], scheitert an der Zersetzung von $\underline{5a}$ während der Reaktion.

Bemerkenswert erscheint, daß $\underline{5an}$, im Gegensatz zu den Pseudohalogenid-Komplexen $\underline{5ao-r}$, in Methylenchlorid eine deutliche Leitfähigkeit aufweist, die fast die eines 1 : 1-Elektrolyten erreicht. Außerdem fällt bei $\underline{5ar}$ auf, daß der CO-verbrückte A-Frame-Komplex in Methylenchlorid nur kurze Zeit stabil ist. Unter Aufgehen der CO-Brücke entsteht

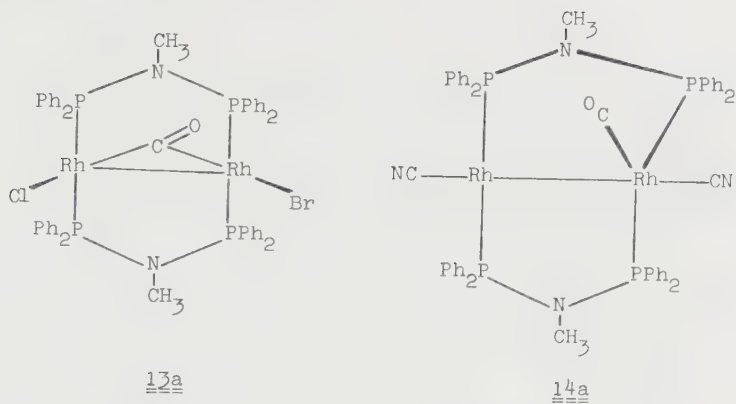
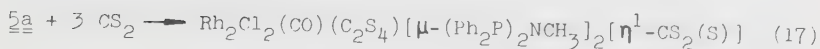
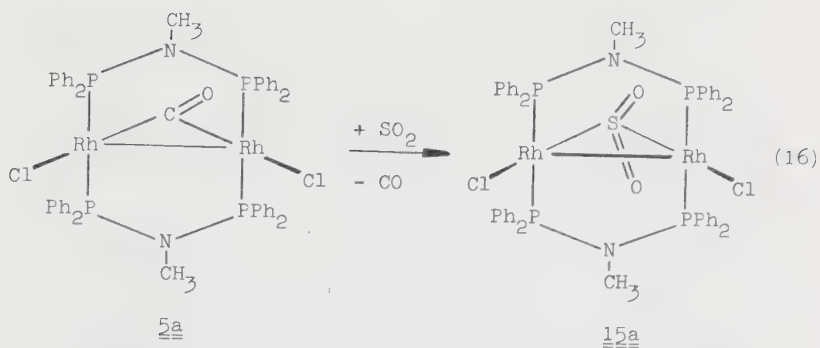


Fig. 15 Strukturvorschläge für 13a und 14a



16a

zunächst ein Komplex mit einer endständiger CO-Gruppe [IR (CH_2Cl_2) $\nu(\text{CO})$: 1995 (m) cm^{-1}] bevor sich die Lösung langsam unter Ausscheidung von hellen Flocken zersetzt. Dem Intermediärkomplex wird auf Grund der hohen Lagen der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen [66] und der neuen schwachen $\nu(\text{CN})$ -Banden [67] [IR (CH_2Cl_2): 2130; Raman (CH_2Cl_2): 2123 dp, 2175 p (cm^{-1})] die Struktur 14a (Fig. 15) mit einer nahezu linearen (NC-Rh-Rh-CN)-Anordnung zugeordnet. Ein solcher Strukturtyp wurde kürzlich für die vergleichbaren Komplexe $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})\{[\mu-(\text{PhO})_2\text{P}]_2\text{NET}\}_2 \cdot \text{CHCl}_3$ [66] und $\text{Rh}_2(\text{CO})_3\{[\mu-(\text{PhO})_2\text{P}]_2\text{NET}\}_2$ [68] röntgenographisch belegt.

Setzt man 5a mit flüssigem Schwefeldioxid um, so erhält man gemäß Gl. (16) das rote, in organischen Solventen völlig unlösliche 15a.

Beim Erhitzen von 5a in Schwefelkohlenstoff unter Rückfluß wird dieses ebenfalls in der Brückenposition angegriffen. Jedoch bildet sich hierbei ein Produkt der Zusammensetzung $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})(\text{C}_2\text{S}_4)[\mu-(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3]_2[\eta^1-\text{CS}_2(\text{S})]$ (16a) [Gl. (17)]. 16a ist das einzige Produkt der Reaktion (17) neben etwas Ausgangsmaterial 5a. Die Bildung von 16a verläuft anscheinend nach einem komplizierteren Reaktionsmechanismus. Ähnliche Komplexe mit dimetallischer, verbrückender [69, 70] und monometallisch-chelatisierender [71] Wirkungsweise der C_2S_4 -Gruppe sind bekannt und röntgenographisch abgesichert worden.

3. Spektrometrische Untersuchungen

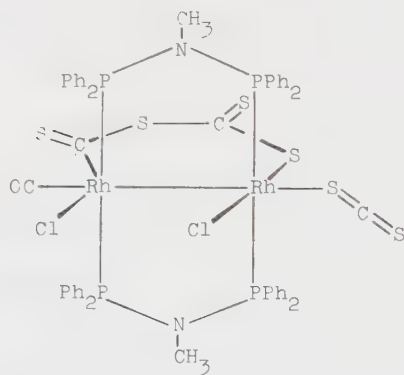
Die A-Frame-Komplexe 5an-s, 13a und 16a sind lediglich in wenigen organischen Solventien löslich und zeigen darin wiederum eine mäßige Löslichkeit. Da die Verbindungen bei tiefen Temperaturen aus derartigen Lösungen leicht ausfallen, wurden alle Lösungsspektren bei Raumtemperatur aufgenommen. Die spektroskopischen Daten der einzelnen Verbindungen finden sich im experimentellen Teil.

3.1. Massenspektren

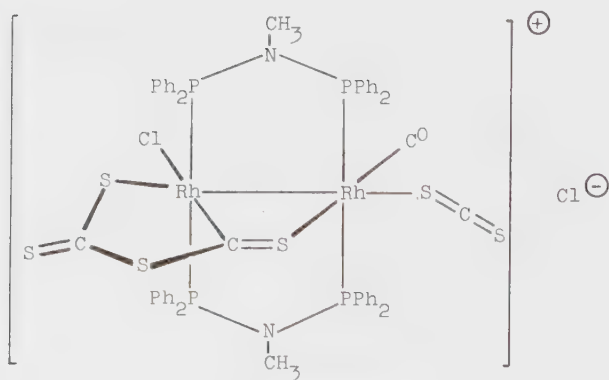
Wegen ihren hohen relativen Molmassen sind 5an-g schwerflüchtig und daher nur durch ihre Felddesorptions-Massenspektren charakterisierbar. So zeigen 5an,ap das Molekülion, während 5ao das (M^+-CO)- und 5aq das (M^+-S)-Ion als höchste Massenzahlen liefern. Die relative Molmasse des nichtflüchtigen 5ar wurde osmometrisch bestimmt. In dem bei der Umsetzung von 5a mit KBr erhältlichen Reaktionsgemisch konnten die Komponenten 5a, 5as und 13a jeweils durch ihre (M^+-CO)-Ionen belegt werden. Für 15a wurde im elektronenstoßinduzierten Massenspektrum als höchster Peak das (M^+-SO_2)-Ion beobachtet. Obwohl für 5a; 5ao, aq, as; 13a und 15a die Molekülpeaks nicht aufgefunden werden konnten, folgen dennoch ihre vollständigen A-Frame-Strukturen aus den IR-Valenzschwingungsbanden der Brücken-CO-, Brücken-SO₂- und endständigen SCN-Gruppen (siehe unten).

Im elektronenstoßinduzierten Massenspektrum von 16a wird

als höchste Masse der (M^+ -S)-Peak beobachtet. Weitere Fragmentationen finden sich im experimentellen Teil. Dieser Peak stützt in Verbindung mit der nur geringen Leitfähigkeit von 16a mehr den Strukturvorschlag A als den von B (Fig. 16).



A



B

Fig. 16 Strukturvorschläge für 16a

3.2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Daten bestätigen im wesentlichen nur die Zusammensetzungen der neuen Verbindungen. Im Gegensatz dazu belegen die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 5an-r die A-Frame-Strukturen dieser Verbindungen. Sie zeigen das charakteristische AA'A'A''XX'-Signal (Fig. 17) [16, 28, 30, 72] im Bereich von $\delta = 87\text{--}96$ mit einer Aufspaltung von etwa 120 Hz zwischen den beiden Hauptpeaks. Letztere wird vorwiegend durch die Rhodium-Phosphor-Kopplung verursacht und dementsprechend in erster Näherung als "J(RhP)" angesprochen. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Gemisches von 5a, 5as und 13a zeigt erwartungsgemäß drei AA'A'A''XX'-Signale bei $\delta = 69.9, 70.8$ und 71.7 mit einer Aufspaltung von jeweils etwa 122 Hz. Von diesen drei Signalen sind die beiden ersten etwa gleich intensiv, das letztere ist deutlich intensitätsschwächer. Eine Zuordnung der einzelnen Signalgruppen zu 5a, 5as und 13a kann nicht gegeben werden, da die Resonanzen in einem sehr engen Bereich auftreten, teilweise überlappen und, wie ein Vergleich mit dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des reinen 5a [64] zeigt ($\delta = 71.3$), innerhalb dieser engen Grenzen solvationsabhängig und damit auch nicht gänzlich lagekonstant sind.

Da eine Lösung von 5ar immer etwas 14a enthält, sollte man im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer solchen Lösung auch die AA'A'A''XX'-Resonanzen von 14a beobachten. Jedoch konnten diese nicht aufgefunden werden. Möglicherweise fallen

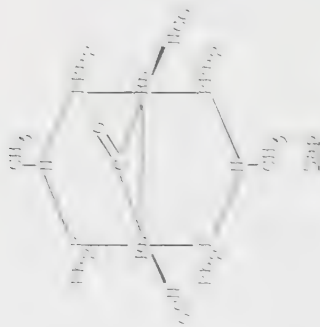


Fig. 1

Fig. 17

$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NCH}_3]_2(\text{NCO})_2$

11.2°C

11.2°C

die Signale von 5ar und 14a wegen der nur geringfügigen strukturellen Unterschiede zusammen, oder die Konzentration von 14a ist zur eindeutigen Identifizierung zu gering. Von 15a konnten wegen dessen Unlöslichkeit keine NMR-Spektren erhalten werden.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 16a zeigt ebenfalls ein AA'A''A'''XX'-Signalsystem und kann mit den schwingungsspektroskopischen Ergebnissen und den Strukturvorschlägen A und B (Fig. 16) in Einklang gebracht werden.

3.3. ESR-Spektren

Die Elektronenspinresonanz-Spektren der in Dichlormethan gelösten 5an-r ergaben für diese Verbindungen ausnahmslos diamagnetisches Verhalten. Sie stützen das Vorliegen von Rhodium-Rhodium-Bindungen.

3.4. Schwingungsspektren

Auf eine Wiedergabe der, in den Schwingungsspektren von 5an-s, 13a, 15a und 16a enthaltenen substituentenunabhängigen Phenylschwingungen [50, 51], sowie den inneren Schwingungen der Methylgruppe [50] kann verzichtet werden, da sie innerhalb weniger Wellenzahlen lagekonstant sind. Dagegen erfahren die $\nu(\text{N}-\text{CH}_3)$ - und $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$ -Banden des freien Liganden 1a bei der Bildung von dimetallischen, ligandenverbrückten, oder monometallischen Chelat-Komplexen sehr unterschiedliche und entgegengesetzte Verschiebungen [64]. Sie sind daher zur Charakterisierung des Komplextyps

gut geeignet. In den IR-Spektren von 5an-s, 13a, 15a und 16a finden sich die (N-CH₃)-Valenzschwingungsbanden gegenüber dem unkoordinierten 1a (1082 cm⁻¹) [50] um 10-25 cm⁻¹ zu niedrigeren Wellenzahlen und die ν_{as}(NP₂)-Absorptionen (1a: 850 cm⁻¹) um 25-40 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen verschoben. Daraus [64] kann zweifelsfrei gefolgert werden, daß es sich bei 5an-s, 13a, 15a und 16a um A-Frame-Komplexe handeln muß. Die symmetrische (NP₂)-Valenzschwingungsbande (1a: 630 cm⁻¹) erfährt bei allen Komplexen eine geringfügige Verschiebung zu höheren Wellenzahlen.

Das Auftreten von jeweils einer Brücken-CO-Valenzschwingungsbande im Bereich von 1785-1825 cm⁻¹ [16, 33, 34] stützt die A-Frame Strukturen von 5an-r. Für das Gemisch aus 5a, 5as und 13a werden erwartungsgemäß in diesem Bereich drei Absorptionen beobachtet. Gleiches gilt auch für die ν_{as}(NP₂)-Banden dieser Komponenten im Bereich von 890-850 cm⁻¹. Die Lage und Intensitäten der asymmetrischen und symmetrischen SO₂-Valenzschwingungs- [33, 34, 73-77] bzw. -Deformationsschwingungsbanden [76] beweisen für 15a eindeutig die μ₂η¹-S-Koordination [78] des Schwefeldioxids und damit die A-Frame-Struktur des Komplexes. Die S-Koordination konnte weiterhin durch Auffinden der (RhS)-Valenzschwingungsbande [79] sichergestellt werden.

Alle A-Frame-Komplexe zeigen im Raman-Spektrum eine Bande mittlerer Intensität zwischen 160 und 175 cm⁻¹, die eindeutig der jeweiligen Rhodium-Rhodium-Bindung zugeordnet werden kann [16, 37]. Ebenfalls gut zu erkennen sind

die intensiven (RhC)-Valenzschwingungsbanden, die in den Raman-Spektren zwischen 450 und 490 cm^{-1} auftreten. Allerdings findet man selten die zwei zu erwartenden $\nu(\text{RhC})$ -Banden (5ar), meistens beobachtet man nur eine verbreiterte Raman-Linie. Während die sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum intensiven (RhCl)-Valenzschwingungsbanden [34] gut zur Strukturabsicherung von 15a beitragen, ist dies an Hand der $\nu(\text{RhBr})$ - (5as, 13a) und $\nu(\text{RhI})$ -Banden (5an) deutlich schwieriger. Sie verlieren nämlich mit zunehmender Halogenmasse stark an Intensität [80] und sind somit schwer aufzufinden. Die charakteristischen N_3 -Absorptionen von 5ao [$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$; $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$; $\delta, \gamma(\text{N}_3)$; $\nu(\text{RhN})$] zeigen das Vorliegen endständiger Azid-Gruppen [81-84]. Lage und Intensitäten [82-86] der ν_{as} , ν_{s} , δ , $\gamma(\text{NCO})$ -Banden beweisen die endständige N-Koordination der Cyanatogruppen von 5ap. Für 5aq folgt die gleiche Koordinationsart der Thiocyanatogruppen aus der $\nu(\text{CN})$ -Bande unterhalb 2100 cm^{-1} und aus der Position der $\nu(\text{CS})$ -Absorption oberhalb 800 cm^{-1} [40, 85, 87, 88]. Obwohl sie eigentlich selbstverständlich ist, kann auch für 5ar die C-Koordination der Cyanogruppen durch die breite Raman-Bande bei 402 cm^{-1} belegt werden. Die $\nu(\text{CN})$ -Bande erscheint oberhalb 2100 cm^{-1} im Erwartungsbereich [89, 90].

Im IR-Spektrum von 16a findet sich eine $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 2060 cm^{-1} , die einer endständigen, Rh(II)-koordinierten CO-Gruppe zugeschrieben wird. Die sehr intensive, leicht aufgespaltene Bande bei 1515 cm^{-1} zeigt eine S-koordinier-

TABELLE 14

CHARAKTERISTISCHE SCHWINGUNGSBANDEN (cm^{-1}) VON 16a

Zuordnung	<u>16a</u>		
	IR/FIR		Raman
	fest ^{a)}	CH_2Cl_2	fest ^{b)}
$\nu(\text{CO})$	2060 sst	2055 s-m	2066 s
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1785 s-m, br ^{c)}	1788 s ^{c)}	
$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$ end-on	1515 st	1521 s-m	
	1510 m-st, Sch ^{d)}		
$\nu(\text{CS})$?	1195 s-m, Sch ^{e)}		
P-sens. q	1095 m	1100 s-m	1098 s-m
	1087 m	1092 s-m	
$\nu(\text{CS}) [\text{C}_2\text{S}_4]$	1043 m-st	1041 s-m	1050 m-st
$\nu(\text{N}-\text{CH}_3)$	1025 m-st		1034 Sch
$\nu(\text{CS}) [\text{C}_2\text{S}_4]$	995 sst	988 m	
$\nu(\text{CS}) [\text{C}_2\text{S}_4]$	890 Sch		894 m
$\nu_{\text{as}}(\text{NPF}_2)$	873 sst	CH_2Cl_2 -Bd.	
	865 Sch		
$\nu_{\text{s}}(\text{NPF}_2)$	630 m-st	638 s-m	656 s, br
$\delta(\text{RhCO})$	540 s-m		543 s
$\delta(\text{RhC})$	482 st		483 s
$\delta(\text{RhC}_2\text{S}_4)$ und			464 s
$\delta(\text{RhSCS})$			420 s
$\nu(\text{RhCl})$	314 s-m		312 m-st
	301 s-m		303 Sch
$\nu(\text{RhS})$	263 m-st		
	223 s-m, br		
$\nu(\text{RhRh})$	173 m		171 sst

a) 4000-400 cm^{-1} : fest in KBr, unterhalb 400 cm^{-1} fest in Poly-

ethylen, b) reine Festsubstanz, c) Verunreinigung mit 5a,

d) Kristalleffekt, e) Schulter von $\beta(\text{CH})$ -Bande bei 1178 cm^{-1} ;

Abkürzungen: s. Tab. 2.

te, σ -gebundene CS_2 -Einheit im Molekül an [91,92] (Tab.14). Die Bande bei 1195 cm^{-1} könnte einer C=S-Doppelbindung entsprechen, die aber sowohl für eine Thiocarbonyl- [92-94] als auch für eine π -gebundene CS_2 -Gruppe zu tief liegt [95-97]. Sie dürfte dementsprechend zur koordinierten C_2S_4 -Einheit gehören oder möglicherweise einem Kristalleffekt der eng benachbarten $\beta(\text{CH})$ -Bande bei 1178 cm^{-1} entstammen. Die intensiven Banden der C_2S_4 -Einheit finden sich bei 1043 , 995 und 890 cm^{-1} . Die Lage dieser Banden erlaubt keine Entscheidung zwischen der monometallisch-chelatisierenden (B in Fig. 16) und der dimetallisch-verbrückenden (A in Fig. 16) Wirkungsweise der C_2S_4 -Gruppe. Wie die röntgenographisch belegten Strukturen von $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})(\text{C}_2\text{S}_4)[\mu-(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2]_2$ [69, 70] und $[\text{RhSC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{PMe}_3)]$ [71] nämlich zeigen, absorbieren beide Verbindungen in dem sehr engen Schwingungsbereich von 1050 - 880 cm^{-1} mit drei bis vier Banden. Die terminalen (Rh-Cl)-Bindungen geben sich durch zwei $\nu(\text{Rh-Cl})$ -Banden zu erkennen. Sie sind im FIR-Spektrum, (Tab. 14) schwächer als im Raman-Spektrum zu beobachten. Die im FIR-Bereich gefundenen Banden bei 263 und 223 cm^{-1} werden den (Rh-S)-Bindungen zugeordnet [79]. Für 16a kann durch das Raman- bzw. FIR-Spektrum zweifelsfrei eine (Rh-C)- und eine (Rh-Rh)-Einfachbindung belegt werden (Tab. 14).

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeine Vorbemerkungen

Sämtliche Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff in reiner Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der gereinigte Stickstoff mit einem Sauerstoffgehalt unter 10 ppm wurde mit Molekularsieb (Porengröße 400 pm; Fa. Merck, Darmstadt) und P_4O_{10} nachgetrocknet.

Als Reaktionsgefäße dienten vorwiegend Schlenkrohre, die durch mehrmaliges Evakuieren und Spülen mit gereinigtem Stickstoff sauerstoff- und feuchtigkeitsfrei gemacht wurden. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet, destilliert und N_2 -gesättigt.

C, H und N wurden mikroanalytisch bestimmt. Die Phosphor- und Chloridanalysen wurden in Laboratorien für Mikroanalytik (Fa. Dornis u. Kolbe, Mülheim/Ruhr und Dr. Pascher, Bonn) durchgeführt.

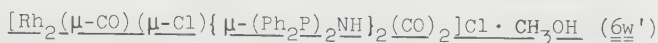
Alle Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren ermittelt und sind unkorrigiert.

2. Bemerkungen zu den Messungen

Zur Durchführung der Messungen und zur Aufnahme der Spektren wurden folgende Geräte verwendet. IR-Spektren: Zeiss Infrarot-Spektralphotometer IMR 16 und IMR 25. - FIR-Spektren: Beckman Fourier-Spektralphotometer IR-720. - Raman-Spektren: Varian Cary 82 Laser-Raman-Spektrometer

mit Kryptonlaser (Erregerlinie 647.1 nm) bzw. mit Argonlaser (Erregerlinie 514.5 nm) der Fa. Spectra Physics. - ^{31}P -NMR-Spektren (externer Standard: 85proz. Phosphorsäure): JEOL JNM-P-S 100. - ^1H -NMR-Spektren (Standard: TMS): JEOL JNM-PMX 60 Spektrometer. - ESR-Spektren (100 MHz Feldmodulation): JEOL-JM-PE-3X Spektrometer. - Massenspektren: Varian MAT-212. - Leitfähigkeit: Meßgerät LF 39 der Fa. WTW Weilheim. - Molmassenbestimmung: Knauer-Dampfdruckosmometer. - Thermogravimetrie: Netsch Simultan Thermoanalyse 429, als Bezugssubstanz diente reines Al_2O_3 .

3. Experimentelle Angaben zur Strukturbestimmung von



Kristalldaten und Angaben zu den Aufnahmebedingungen sind in Tabelle 15 zusammengefaßt. Es ergab sich ein unabhängiger Datensatz von 6010 Reflexen, der keiner Absorptionskorrektur unterworfen wurde. Da die genaue Stöchiometrie zunächst unsicher war, wurde versucht, sowohl über konventionelle Patterson- und Fouriersynthesen, als auch über statistische Werte und direkte Methoden ein plausibles Modell zu entwickeln. Die Lagen der Rh-Atome lieferte MULTAN nach einer E-Normierung über eine Debye-Kurve mit Vorgabe eines zweikernigen Komplexes und trigonal-bipyramidalen Anordnung der Liganden. Nach und nach wurde die Struktur in insgesamt 8 Ansätzen isotroper L-S.-Verfeinerungen mit anschließender Fourier-Synthese vervollständigt. Die Phenylringe mußten als starre Gruppen mit festen C-C-

TABELLE 15

KRISTALLDATEN UND AUFNAHMEBEDINGUNGEN

Summenformel	$C_{51}H_{42}Cl_2N_2O_3P_4Rh_2 \cdot CH_3OH$
Molekulargewicht	1163,6
Habitus	säulenförmig
Krist. Abmessungen	0.347 x 0.287 x 0.156 mm
Raumgruppe	P1
Gitterkonstanten, Winkel [pm; °]	$\underline{a} = 1680.6(1.1) \quad \alpha = 96.30(3)$ $\underline{b} = 1380.6(5) \quad \beta = 96.00(7)$ $\underline{c} = 1190.5(1.1) \quad \gamma = 110.75(3)$
Dichte	$\rho_{exp.} = 1.53; \rho_{önt.} = 1.52 \text{ g cm}^{-3}$
Zahl der Moleküle pro Zelle: $\underline{Z}$	2
Einkristalldiffraktometer	4-Kreis-Goniometer (Philips PW 1100)
Strahlung	Ag-K $_{\alpha}$; $\lambda = 55.936 \text{ pm}$
Standardreflexe	3
lineare Absorptionskoeffizient	$\mu = 4.17 \text{ cm}^{-1}$
Scan-Modus	ω -Scan
Scan-Breite	$1.20 + 0.20 \cdot \tan \omega$
Meßtemperatur	25 °C
Programm-Systeme	MULTAN [98] SHELIX-76 [99], ORTEP [100] TPINDNW-Programme [101]
Zahl der Rohdaten	12020
davon unabhängig	6010
Atomformfaktoren	aus IT [102] für ungeladene Atome
Zahl der verfeinerten Reflexe	3258
Reflex-Parameter-Verhältnis	5.9
R-Wert (ungewichtet)	6.4 %
Zellvolumen (pm ³)	$\underline{V} = 2.7622 \cdot 10^9$
Rechner	Cyber 173

TABELLE 16

ORTSKOORDINATEN UND THERMISCHE PARAMETER

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rh(1)	0.7098(1)	0.2227(1)	-0.1908(1)	0.0300(7)	0.0282(7)	0.0282(7)	0.0030(5)	0.0037(5)	0.0120(5)
Rh(2)	0.7571(1)	0.2598(1)	-0.3999(1)	0.0343(7)	0.0300(7)	0.0328(7)	0.0055(5)	0.0087(5)	0.0125(5)
P(1)	0.7528(2)	0.4268(2)	-0.3698(3)	0.0351(20)	0.0304(20)	0.0347(20)	0.0086(16)	0.0056(16)	0.0125(16)
P(2)	0.6929(2)	0.3827(2)	-0.1519(3)	0.0259(19)	0.0357(20)	0.0343(20)	0.0025(16)	0.0045(16)	0.0145(16)
P(3)	0.6922(2)	0.0495(2)	-0.2258(3)	0.0312(19)	0.0303(20)	0.0359(20)	0.0078(16)	0.0051(16)	0.0146(16)
P(4)	0.7744(2)	0.1007(3)	-0.4346(3)	0.0361(20)	0.0389(21)	0.0392(21)	0.0027(17)	0.0116(17)	0.0189(17)
Cl(1)	0.6480(2)	0.6393(3)	-0.2470(3)	0.0670(23)	0.0474(21)	0.0613(22)	0.0102(18)	0.0127(19)	0.0342(18)
Cl(2)	0.5982(2)	0.1765(2)	-0.3687(3)	0.0359(19)	0.0406(19)	0.0386(19)	0.0025(15)	0.0007(15)	0.0129(16)
N(1)	0.7210(6)	0.0168(7)	-0.3549(8)	0.0214(42)	0.0160(43)	0.0257(42)	0.0061(38)	0.0062(36)	0.0112(38)
N(2)	0.6950(6)	0.4387(7)	-0.2683(8)	0.0185(41)	0.0185(43)	0.0186(41)	0.0077(37)	0.0068(36)	0.0077(37)
C(1)	0.8315(9)	0.2834(10)	-0.2457(11)	0.0503(52)	0.0440(50)	0.0430(51)	-0.0004(46)	0.0055(48)	0.0247(45)
C(2)	0.7825(8)	0.2814(10)	-0.5445(12)	0.0499(51)	0.0472(51)	0.0566(53)	0.0140(48)	0.0227(48)	0.0140(45)
C(3)	0.7203(8)	0.2167(9)	-0.0360(12)	0.0575(52)	0.0323(49)	0.0497(53)	0.0054(47)	0.0019(49)	0.0112(44)
O(1)	0.9007(6)	0.3116(7)	-0.1991(7)	0.0314(41)	0.0646(44)	0.0596(44)	0.0082(38)	-0.0032(38)	0.0084(37)
O(2)	0.7958(7)	0.2914(8)	-0.6356(9)	0.1004(49)	0.0902(48)	0.0628(47)	0.0256(42)	0.0338(43)	0.0419(41)
O(3)	0.7343(6)	0.2184(8)	0.0597(8)	0.0965(48)	0.0872(47)	0.0473(45)	0.0120(41)	0.0015(42)	0.0491(40)
O(4)	0.7040(7)	0.8052(8)	-0.4053(9)	0.1304(52)	0.0611(46)	0.0709(48)	0.0087(42)	0.0131(45)	0.0321(43)
C(1A)	0.6744(15)	0.7500(16)	-0.5105(17)	0.1874(61)	0.1214(60)	0.1225(60)	0.0405(58)	0.0263(59)	0.0465(58)

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁
H(1)	0.7052(51)	-0.0438(32)	-0.3578(56)	0.0477(64)
H(2)	0.6855(48)	0.4910(37)	-0.2573(57)	0.0480(64)
H(1M)	0.7172(42)	0.7400(38)	-0.3828(50)	0.0511(63)
H(2M)	0.6505(15)	0.7949(16)	-0.5644(17)	0.0552(63)
H(3M)	0.6231(15)	0.6765(16)	-0.5078(17)	0.0531(63)
H(4M)	0.7265(15)	0.7347(16)	-0.5448(17)	0.0561(63)
C(12)	0.9322(6)	0.5148(6)	-0.3413(7)	0.0687(36)
C(13)	1.0117(6)	0.5969(6)	-0.3078(7)	0.0938(42)
C(14)	1.0154(6)	0.6966(6)	-0.2640(7)	0.0959(42)
C(15)	0.9396(6)	0.7143(6)	-0.2538(7)	0.0970(42)
C(16)	0.8600(6)	0.6322(6)	-0.2873(7)	0.0770(37)
C(11)	0.8563(6)	0.5325(6)	-0.3311(7)	0.0450(31)
H(12)	0.9293(6)	0.4376(6)	-0.3752(7)	0.0541(63)
H(13)	1.0704(6)	0.5832(6)	-0.3157(7)	0.0563(63)
H(14)	1.0770(6)	0.7601(6)	-0.2380(7)	0.0572(63)
H(15)	0.9424(6)	0.7915(6)	-0.2198(7)	0.0593(63)
H(16)	0.8013(6)	0.6459(6)	-0.2794(7)	0.0586(63)
C(18)	0.7508(5)	0.5031(6)	-0.5734(7)	0.0729(37)
C(19)	0.7107(5)	0.5186(6)	-0.6748(7)	0.0969(42)
C(110)	0.6216(5)	0.4912(6)	-0.6937(7)	0.0891(40)
C(111)	0.5726(5)	0.4483(6)	-0.6112(7)	0.0917(41)
C(112)	0.6127(5)	0.4328(6)	-0.5098(7)	0.0631(35)
C(17)	0.7018(5)	0.4602(6)	-0.4909(7)	0.0464(31)
H(18)	0.8198(5)	0.5243(6)	-0.5589(7)	0.0500(63)
H(19)	0.7486(5)	0.5518(6)	-0.7388(7)	0.0554(63)

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁
H(110)	0.5905(5)	0.5032(6)	-0.7722(7)	0.0571(63)
H(111)	0.5036(5)	0.4271(6)	-0.6258(7)	0.0496(63)
H(112)	0.5747(5)	0.3996(6)	-0.4458(7)	0.0524(63)
C(22)	0.7559(4)	0.5707(6)	0.0008(6)	0.0474(31)
C(23)	0.8184(4)	0.6488(6)	0.0813(6)	0.0577(34)
C(24)	0.8949(4)	0.6766(6)	0.1209(6)	0.0672(36)
C(25)	0.9088(4)	0.5462(6)	0.0799(6)	0.0711(37)
C(26)	0.8463(4)	0.4681(6)	-0.0007(6)	0.0564(33)
C(21)	0.7699(4)	0.4804(6)	-0.0402(6)	0.0405(30)
H(22)	0.6967(4)	0.5802(6)	-0.0299(6)	0.0511(63)
H(23)	0.8076(4)	0.7187(6)	0.1131(6)	0.0524(63)
H(24)	0.9433(4)	0.6970(6)	0.1833(6)	0.0564(63)
H(25)	0.9680(4)	0.5367(6)	0.1105(6)	0.0543(63)
H(26)	0.8571(4)	0.3982(6)	-0.0324(6)	0.0514(63)
C(28)	0.5793(4)	0.3648(5)	0.0030(6)	0.0479(31)
C(29)	0.4984(4)	0.3464(5)	0.0354(6)	0.0561(33)
C(210)	0.4273(4)	0.3285(5)	-0.0471(6)	0.0587(33)
C(211)	0.4371(4)	0.3590(5)	-0.1620(6)	0.0548(33)
C(212)	0.5179(4)	0.3474(5)	-0.1944(6)	0.0461(31)
C(27)	0.5890(4)	0.3653(5)	-0.1119(6)	0.0367(29)
H(28)	0.6343(4)	0.3787(5)	0.0669(6)	0.0492(63)
H(29)	0.4909(4)	0.3461(5)	0.1244(6)	0.0546(63)
H(210)	0.3647(4)	0.3143(5)	-0.0220(6)	0.0530(63)
H(211)	0.3820(4)	0.3152(5)	-0.2259(6)	0.0526(63)
H(212)	0.5255(4)	0.3478(5)	-0.2833(6)	0.0515(63)

FORTSETZUNG DER TABELLE 16

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁
C(32)	0.8452(5)	0.0834(4)	-0.0662(6)	0.0450(31)
C(33)	0.9019(5)	0.0506(4)	-0.0010(6)	0.0553(33)
C(34)	0.8818(5)	-0.0560(4)	0.0029(6)	0.0493(31)
C(35)	0.8049(5)	-0.1297(4)	-0.0585(6)	0.0520(32)
C(36)	0.7482(5)	-0.0969(4)	-0.1236(6)	0.0469(31)
C(31)	0.7683(5)	0.0097(4)	-0.1275(6)	0.0369(28)
H(32)	0.8608(5)	0.1659(4)	-0.0691(6)	0.0464(63)
H(33)	0.9615(5)	0.1076(4)	0.0465(6)	0.0528(63)
H(34)	0.9258(5)	-0.0814(4)	0.0533(6)	0.0558(63)
H(35)	0.7894(5)	-0.2122(4)	-0.0555(6)	0.0536(63)
H(36)	0.6687(5)	-0.1539(4)	-0.1711(6)	0.0502(63)
C(38)	0.5650(4)	-0.0511(5)	-0.1169(5)	0.0466(30)
C(39)	0.4824(4)	-0.1210(5)	-0.1116(5)	0.0589(33)
C(310)	0.4285(4)	-0.1802(5)	-0.2118(5)	0.0603(33)
C(311)	0.4571(4)	-0.1695(5)	-0.3172(5)	0.0557(33)
C(312)	0.5398(4)	-0.0995(5)	-0.3225(5)	0.0442(30)
C(37)	0.5937(4)	-0.0403(5)	-0.2223(5)	0.0386(29)
H(38)	0.6068(4)	-0.0053(5)	-0.0394(5)	0.0518(63)
H(39)	0.4602(4)	-0.1293(5)	-0.0300(5)	0.0540(63)
H(310)	0.3645(4)	-0.2344(5)	-0.2077(5)	0.0532(63)
H(311)	0.4154(4)	-0.2153(5)	-0.3947(5)	0.0533(63)
H(312)	0.5620(4)	-0.0912(5)	-0.4041(5)	0.0521(63)

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁
C(42)	0.9494(5)	0.1952(6)	-0.4431(6)	0.0632(34)
C(43)	1.0351(5)	0.2037(6)	-0.4247(6)	0.0836(39)
C(44)	1.0570(5)	0.1284(6)	-0.3738(6)	0.0781(38)
C(45)	0.9932(5)	0.0446(6)	-0.3413(6)	0.0834(39)
C(46)	0.9074(5)	0.0361(6)	-0.3597(6)	0.0640(34)
C(41)	0.8855(5)	0.1114(6)	-0.4106(6)	0.0458(30)
H(42)	0.9325(5)	0.2535(6)	-0.4825(6)	0.0505(63)
H(43)	1.0846(5)	0.2686(6)	-0.4499(6)	0.0562(63)
H(44)	1.1234(5)	0.1350(6)	-0.3596(6)	0.0558(63)
H(45)	1.0101(5)	0.0137(6)	-0.3019(6)	0.0553(63)
H(46)	0.8580(5)	-0.0288(6)	-0.3345(6)	0.0524(63)
C(48)	0.7872(4)	0.0245(6)	-0.6559(6)	0.0548(33)
C(49)	0.7533(4)	-0.0218(6)	-0.7692(6)	0.0739(37)
C(410)	0.6645(4)	-0.0600(6)	-0.8049(6)	0.0662(35)
C(411)	0.6096(4)	-0.0580(6)	-0.7273(6)	0.0593(34)
C(412)	0.6435(4)	-0.0056(6)	-0.6140(6)	0.0497(31)
C(47)	0.7323(4)	0.0326(6)	-0.5782(6)	0.0399(29)
H(48)	0.8559(4)	0.0541(6)	-0.6282(6)	0.0562(63)
H(49)	0.7958(4)	-0.0280(6)	-0.8293(6)	0.0564(63)
H(410)	0.6382(4)	-0.0959(6)	-0.8927(6)	0.0560(63)
H(411)	0.5408(4)	-0.0816(6)	-0.7550(6)	0.0505(63)
H(412)	0.6010(4)	0.0006(6)	-0.5539(6)	0.0486(63)

Abstand von 140 pm behandelt werden, um die Zahl der Parameter möglichst klein zu halten. Gegen Ende der Verfeinerung erbrachten Δ -Fourier-Synthesen die Lagen der meisten Wasserstoff-Atome der aromatischen Ringe und nach anisotroper Verfeinerung auch die des Aminstickstoffs und Methanols. Allerdings mußten die letzten Verfeinerungszyklen wegen der Vielzahl an Parametern geblockt durchgeführt werden, wodurch das Konvergenzverhalten sicherlich beeinflußt worden ist. Berücksichtigt man weiterhin den inneren Fehler des Datensatzes und die Tatsache, daß nicht alle systematischen Fehler korrigiert werden konnten, so lassen sich nur eingeschränkte Aussagen über die Lage der Wasserstoff-Brückenatome machen. Die Ortskoordinaten und thermischen Parameter mit Standardabweichungen sind in Tabelle 16 zusammengefaßt.

4. Ausgangsverbindungen

$(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$ (1) [11], $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3$ (1a) [50, 103], $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NC}_2\text{H}_5$ (1b) [104], $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NC}_6\text{H}_5$ (1c) [105], $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ (1d) [50], $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ (2) [106] und $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(1.5\text{-COD})]_2$ (1e) [107] wurden, wie in der Literatur beschrieben, dargestellt. Das Rhodium-trichlorid-trihydrat (Fa. Merck-Schuhardt, München), Diphenylphosphorchlorid (Fa. Ventron GmbH, Karlsruhe), und Hexamethyldisilazan (Fa. Ventron GmbH, Karlsruhe) wurden direkt eingesetzt. Das p-Toluidin bzw. die Alkalimetallhalogenide und -pseudohalogenide wurden analysenrein verwendet. Das Anilin wurde vor seiner Verwendung destil-

liert. SO_2 und CO waren mit Molekularsieb (400 pm) getrocknet.

5. Beschreibung der Versuche

Die analytischen Daten der Verbindungen 5', 6w-6z, 6w' und 7-10x sind in der Tabelle 17 aufgeführt.

5.1. μ -Carbonyl-bis[μ -bis(diphenylphosphino,amin-P,P')-bis(carbonyl-rhodium(I))-diethylether-Methanol (5')]

589 mg (1.51 mmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ und 1156 mg (3.00 mmol) $\text{Ph}_2\text{PNHPPh}_2$ (1) werden unter Rühren in 75 ml CH_3OH gelöst. Die klare gelbe Lösung wird langsam 5 h zum Sieden erhitzt. Sie wechselt ihre Farbe über Orangegelb nach Weinrot. Nach 4 h bilden sich langsam feine, rotbraune Kristalle. Es wird weiter erhitzt bis die Menge des kristallinen Feststoffes nicht mehr zunimmt. Schließlich wird auf Raumtemperatur abgekühlt und noch eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wird das Produkt abfiltriert, mit wenig kaltem CH_3OH und reichlich mit Diethylether gewaschen. Dabei verfärbte sich das Produkt von Rotbraun nach Ziegelrot. Die Substanz wird im Hochvakuum getrocknet. 5' löst sich gut in CH_2Cl_2 , CHCl_3 (jedoch tritt in beiden Lösungsmitteln allmählich Zersetzung ein), mäßig in CH_3OH und ist unlöslich in Benzol, Hexan und Diethylether.

5.2. μ -Carbonyl- μ -chloro-bis[μ -bis(diphenylphosphino)-amin-P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]chlorid-0.5 Diethylether (6w)

In einem Schlenkrohr werden 130 mg (0.12 mmol) 5' in 10 ml CH_3OH suspendiert und unter ständigem Rühren wird CO etwa 2 h bei Raumtemperatur durchgeleitet. Nach 1 h wird die anfänglich klargelbe Lösung langsam wieder trüb, wobei ein gelbes Produkt in fester kristalliner Form ausfällt. Zur Vervollständigung der Fällung werden ca. 5 ml Diethylether zugegeben. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig kaltem Methanol und gründlich mit Diethylether gewaschen; anschließend wird im Hochvakuum getrocknet. 6w ist allgemein nur wenig löslich, am besten noch in einem Gemisch aus CS_2 und CH_3OH .

5.3. μ -Carbonyl- μ -chloro-bis[μ -bis(diphenylphosphino)-amin-P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]chlorid-Methanol
(6w')

195 mg (0.5 mmol) 2 und 387 mg (1.00 mmol) 1 werden in ein Einschlußrohr gefüllt (Volumen: 48 ml). Man kühlt es mit flüssigem Stickstoff auf -180°C ab und gibt 40 ml CH_3OH zu, das sofort einfriert. Es wird evakuiert (Ölpumpenvakuum) und das Einschlußrohr unter Vakuum abgeschmolzen. Sodann wird es langsam auf Raumtemperatur erwärmt und in einem Metallschutzrohr im Heizschrank auf 114°C erhitzt. Nach 19 h Reaktionszeit läßt man die Probe im Heizschrank langsam bis auf 40°C abkühlen. Anschließend wird das Einschlußrohr in der Metallhülse über Nacht bis auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei 6w' in gelben, gut ausgebildeten Kristallen ausfällt. Nach dem Öffnen des Rohres werden die Kristalle abgesaugt, mehrmals mit je 3 ml kaltem Methanol

gründlich gewaschen und dann etwa 5 h im Hochvakuum getrocknet. Die Verbindung besitzt allgemein eine sehr geringe Löslichkeit. Sie ist mäßig löslich in CH_3OH , CH_2Cl_2 und CHCl_3 , unlöslich in Hexan, Benzol und Ether.

5.4. μ -Carbonyl- μ -chloro-bis[μ -bis(diphenylphosphino)-amin-P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]-tetraphenylborat-Methanol (6x)

120 mg (0.10 mmol) 5' werden in 20 ml CH_3OH suspendiert. Man leitet bei Raumtemperatur unter Rühren etwa 15 min. CO durch, dabei entsteht eine klare gelbe Lösung. Zu dieser werden 34 mg (0.10 mmol) NaBPh_4 , gelöst in etwa 5 ml CH_3OH , hinzugegeben. Um die Reaktion zu vervollständigen, wird CO noch weitere 10 min. durchgeleitet. Es fällt kristallines, gelboranges 6x aus. Man saugt ab, wäscht mit wenig kaltem CH_3OH und mehrmals mit je 10 ml Diethylether gründlich aus. Es wird anschließend 5 h im Hochvakuum getrocknet. 6x löst sich in CH_2Cl_2 , CHCl_3 und Aceton, mäßig in CH_3OH und ist unlöslich in Benzol und Ether.

5.5. μ -Carbonyl- μ -chloro-bis[μ -bis(diphenylphosphino)-amin-P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]-hexafluorophosphat(V) (6y)

120 mg (0.10 mmol) 5' werden in 10 ml CH_3OH suspendiert. Durch diese Suspension leitet man etwa 10 min. CO, wobei eine klare gelbe Lösung entsteht. Es werden 62 mg (0.38 mmol) NH_4PF_6 zugegeben und noch weitere 15 min. CO durchgeleitet, um die Reaktion zu vervollständigen. Es fällt zi-

tronengelbes feinkristallines 6y aus. Die Substanz wird abgesaugt (D 4) und gründlich, bis das Filtrat farblos ist, mit Diethylether gewaschen. Anschließend wird im Hochvakuum getrocknet. 6y löst sich gut in Aceton und CH_2Cl_2 , mäßig in CHCl_3 und CH_3OH und ist in Ether unlöslich.

5.6. μ -Carbonyl- μ -chloro-bis[μ -bis(diphenylphosphino)-amin-P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]-[cis-dicarbonyldichlororhodat(I)]-2 Methanol (6z)

183 mg (0.47 mmol) 2 und 233 mg (0.61 mmol) 1 werden in 15 ml Methanol gelöst. Durch die gelbe Lösung wird bei etwa 60 °C 5 h CO geleitet. Die Lösung ändert ihre Farbe von Gelb nach Rot. Es wird im CO-Strom abgekühlt, wobei ein rotbrauner Niederschlag ausfällt. Es wird abfiltriert mit Diethylether gründlich gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. 6z ist löslich in CH_3OH , CH_2Cl_2 und CHCl_3 , unlöslich in Benzol und Diethylether.

5.7. μ -Carbonyl- μ -chloro-bis[μ -bis(diphenylphosphino)-amin-P,P']-carbonyl-chloro-dirhodium(I)-0.5 Diethylether (7)

270 mg (0.69 mmol) 2 und 561 mg (1.45 mmol) 1 werden in 70 ml CH_3OH gelöst. Sodann wird das Reaktionsgemisch 5 h unter geringem Rückfluß erhitzt. Die Lösung bleibt gelb und wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur noch 1 h gerührt. Nach 4-tägigem Stehen bei Raumtemperatur scheidet sich ein feiner gelber Niederschlag ab, der abfiltriert und aus CH_3OH /Diethylether umgefällt wird. Anschließend

trocknet man ihn im Hochvakuum. 7 löst sich gut in CH_2Cl_2 , CHCl_3 und Aceton, mäßig in CH_3OH und ist unlöslich in Benzol, Ether und Hexan.

IR(fest KBr, cm^{-1} ; Abkürzungen s. Tab. 2): 3290 s, br [$\nu(\text{N-H})$], 2970 s und 2860 s [$\nu(\text{CH})$ aliph.], 1953 sst [$\nu(\text{CO})$], 1852 m-st [$\nu(\text{C=O})$], 1258 s-m [$\delta(\text{NH})$], 1145 m-st [$\rho(\text{CH}_3)$], 915 m [$\gamma(\text{NH})$], 785 m [$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$], 272 s [$\nu(\text{RhCl})$], 230 s-m, und 214 s-m, br [$\nu(\text{RhClRh})$]. - IR (CH_2Cl_2): 3300 s [$\nu(\text{NH})$], 1960 m [$\nu(\text{CO})$], 1855 s-m [$\nu(\text{C=O})$]. - Raman (reine Festsubstanz): 152 s [$\nu(\text{RhRh})$].

5.8. Chloro-carbonyl-bis[bis(diphenylphosphino)amin]-rhodium(I)-(1-2)-Methanol (8)

Das Filtrat von 7 wurde 5 Tage bei -18°C gelagert, wobei rotes 8 ausfiel. Nach dem Filtrieren (D 4) und Waschen mit Diethylether wurde 8 im Hochvakuum getrocknet. 8 ist löslich in CH_2Cl_2 , CHCl_3 und CH_3OH und unlöslich in Benzol, Hexan und Ether. Ausb. 84 mg (5%).

IR (fest in KBr, cm^{-1} ; Abkürzungen s. Tab. 2): 3400 m, br [$\nu(\text{OH})$], 2940 s und 2840 s, br [$\nu(\text{CH})$ aliph.], 2055 st [$\nu(\text{CO})$ bzw. $\nu(\text{RhH})$], 1985 s, br [$\nu(\text{RhH})?$], 1465 m [$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$], 1405 s-m [$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$], 1215 m [$\delta(\text{NH})$], 918 m, br [$\gamma(\text{NH})$], 790 s-m, br [$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$]. - IR (CH_2Cl_2): 3310 s [$\nu(\text{NH})$], 2065 s-m [$\nu(\text{CO})$ bzw. $\nu(\text{RhH})$].

5.9. μ -Chloro-bis[μ -bis(diphenylphosphino)amin-P,P']-bis-carbonyl-rhodium(I)]-tetraphenylborat-Methanol (9x)

66.7 mg (0.04 mmol) 6x werden in 20 ml CH_3OH gelöst. Die

Lösung wird zur Entfernung von CO bei Raumtemperatur unter ständigem Rühren im Vakuum bis zur beginnenden Niederschlagsbildung eingeengt. Das gelbe 9x wird abfiltriert, mit Diethylether gründlich gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. 9x ist in CHCl_3 , CH_2Cl_2 und CH_3OH löslich und in Diethylether, Hexan und Benzol unlöslich.

5.10. μ -Chloro- μ -dichlormethan-bis[μ -bis(diphenylphosphino)amin-P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]-tetraphenylborat-Diethylether (10x)

60 mg (0.04 mmol) 9x werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei Raumtemperatur 2 h gerührt. Anschließend wird die Lösung im Vakuum bis zur beginnenden Niederschlagsbildung eingeengt. Um die Kristallisation zu vervollständigen, werden 10 ml Diethylether zugegeben und die Lösung auf -18°C gekühlt. Nach der Filtration wird mit Diethylether gründlich gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. 10x ist in CH_3OH , CH_2Cl_2 und CHCl_3 löslich und in Diethylether unlöslich.

5.11. μ -Chloro-bis[μ -bis(diphenylphosphino)amin-P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]-tetraphenylborat-Methanol (9x)

154 mg (0.10 mmol) rotes 10x werden in Methanol gelöst und unter Vakuum bis zur beginnenden Niederschlagsbildung eingeengt. Um die Kristallisation zu vervollständigen gibt man 5-10 ml Diethylether hinzu und kühlt auf -18°C ab. Das gelbe Produkt wird filtriert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es erweist sich auf Grund des IR-Spektrums als 9x.

TABELLE 17

DIE ANALYTISCHEN DATEN DER [BIS(DIPHENYLPHOSPHINO)AMIN-P, P']-[RHODIUM (I)]-CARBONYL-KOMPLEXE Σ^+ , $\frac{C_{25}H_{42}Cl_2N_2O_5P_4Rh_2}{(M_r)^d}$, $\frac{C_{25}H_{42}Cl_2N_2O_5P_4Rh_2}{(M_r)^d}$ UND $\frac{C_{25}H_{42}Cl_2N_2O_5P_4Rh_2}{(M_r)^d}$

Nr.	Summenformel ^a	Farbe	Zer.-P. (°C)	Ausb. ^b (%)	M_r (M_r^d)	N^+	Elementaranalyse ^d (Def. ber.) (%)				$\frac{C_{25}H_{42}Cl_2N_2O_5P_4Rh_2}{(M_r)^d}$ (Verdünnung (l.mol. ⁻¹)) ^f
							C	H	N	P ^e	
Σ^+	$C_{45}H_{42}Cl_2N_2O_5P_4Rh_2 \cdot (C_2H_5)_2O \cdot CH_3OH$	ziegel- rot	260	70	1075.5 (1181.6)	1075.5	54.97 (54.89)	4.91 (4.77)	2.16 (2.37)	2.16 (4717)	2.4 (4717)
Σ^0	$C_{51}H_{42}Cl_2N_2O_5P_4Rh_2 \cdot 0.5 (C_2H_5)_2O$	gelb	170	60	1131.5 (1168.6)	1131.5	54.76 (54.48)	4.00 (4.05)	2.35 (2.40)	35.89 (922)	35.89 (922)
Σ^{+}	$C_{51}H_{42}Cl_2N_2O_5P_4Rh_2 \cdot CH_3OH$	gelb	158	45	1131.5 (1163.6)	1131.5	53.61 (53.68)	4.16 (3.98)	2.36 (2.40)	10.93 (10.65)	80.72 (7013) ^g
Σ^0	$C_{75}H_{62}BClN_2O_5P_4Rh_2 \cdot CH_3OH$	gelb- orange	130	80	1415.3 (1447.3)	1415.3	65.62 (65.07)	4.60 (4.59)	1.81 (1.94)	8.89 (8.54)	45.84 (2701)
Σ^0	$C_{51}H_{42}Cl_2N_2O_5P_4Rh_2$	gelb	150	62	1241.0	1241.0	49.31 (49.35)	3.94 (3.41)	2.20 (2.25)	12.54 (12.47)	60.50 (3378) ^g
Σ^0	$C_{53}H_{42}Cl_2N_2O_5P_4Rh_3 \cdot 2 CH_3OH$	rot- braun	164	78	1325.9 (1389.9)	1325.9	47.68 (47.53)	3.28 (3.63)	1.80 (2.02)	38.85 (1530)	38.85 (1530)
Σ^+	$C_{50}H_{42}Cl_2N_2O_5P_4Rh_2 \cdot 0.5 (C_2H_5)_2O$	gelb	130	40	1103.5 (1140.6)	1103.5	54.86 (54.76)	4.33 (4.15)	2.27 (2.46)	0.0 (5449)	0.0 (5449)
Σ^+	$C_{25}H_{42}ClN_2O_5P_4Rh \cdot (1-2) CH_3OH$	rot	136	5	551.8 (615.9) ¹	551.8	51.95 (52.66) ¹	4.27 (4.75) ¹	2.03 (2.27) ¹	33.78 (5712) ^g	33.78 (5712) ^g
Σ^0	$C_{74}H_{62}BClN_2O_5P_4Rh_2 \cdot CH_3OH$	gelb	135	94	1387.3 (1419.3)	1387.3	63.33 (63.46)	4.66 (4.68)	1.27 (1.97)	24.77 (1399)	24.77 (1399)
Σ^0	$C_{75}H_{62}BClN_2O_5P_4Rh_2 \cdot (C_2H_5)_2O$	rot	176	94	1472.2 (1546.2)	1472.2	61.32 (61.36)	4.71 (4.82)	1.87 (1.81)		

^a Solvatgehalt wurde thermogravimetrisch bestimmt, ^b bezogen auf $[Rh(CO)_2Cl_2]$ (Ansatzmengen s. Exp.-Teil), ^c ohne Solvatgehalt, ^d mit Solvatgehalt, ^e flammphotometrisch, ^f bei 25 °C in CH_2Cl_2 , ^g bei 25 °C in CH_3OH , ^h dampfdruckosometrisch in CH_2Cl_2 bei 37 °C, berechnet für 2 Mol CH_3OH .

IR (fest in KBr, cm^{-1} ; Abkürzungen s. Tab. 2): 3515 s [v(OH)], 3280 s [v(NH)], 3055 s-m [v(CH) arom.], 2993 s [v(CH) aliph.], 2015 st [v(CO)], 1260 s-m [δ (NH)], 1020 s [v(-C-O-), CH₃OH], 950 m [γ (NH)].

5.12. Carbonyl-bis[N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']-rhodium(I)-[cis-dicarbonyl-dichlororhodat(I)]
(3az)

234 mg (0.60 mmol) 2 und 486 mg (1.22 mmol) 1a werden in 15 ml Benzol gelöst und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Aus der orangegelben Lösung fällt mit fortschreitender Reaktion orangegelbes 3az aus. Es wird abfiltriert und zweimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen, wobei 3az eine zitronengelbe Farbe annimmt. Anschließend trocknet man 3az i. Hochvak. Es löst sich in Methanol und CH₂Cl₂, ist mäßig löslich in Aceton und unlöslich in THF und Diethylether. Ausb. 544 mg (78%), Zers.-P. 120 °C. - ³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂): δ = 60.3 (d, $J_{\text{P,Rh}}$ = 108.0 Hz). - ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 7.27 (mc, 4OH, Ph), 2.28 (mc, 6H, PN-CH₃). - Leitfähigkeit (CH₂Cl₂, 25 °C): κ = 2017 l mol⁻¹, μ = 59.4 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹.

C₅₃H₄₆Cl₂N₂O₃P₄Rh₂ (1159.6) Ber. C 54.90 H 4.00 N 2.42
Gef. C 54.70 H 4.22 N 2.01

5.13. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 4aw-dw

0.1 mmol 12 werden jeweils mit 0.4 mmol 1a-d in 20 ml Benzol gelöst und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Die gelben

4_{aw}-d_w werden abfiltriert, zweimal mit je 20 ml Diethylether gewaschen und im Hochvak. getrocknet.

Die analytischen Daten der Verbindungen 4_{aw}-d_w sind in der Tabelle 18 aufgeführt.

Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']rhodium-
(I)-chlorid (4_{aw})

Einwaage 76 mg (0.15 mmol) 12 und 247 mg (0.62 mmol) 1a.
Ausb. 248 mg (88%). 4_{aw} ist löslich in Methanol, CH₂Cl₂ und CHCl₃, mäßig löslich in Aceton und unlöslich in Benzol, Hexan und Diethylether. - IR (KBr): 1141 m [$\nu(\text{N-C})$], 1100 st (P-Ph sens. q), 818 sst [$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$], 642 m-st cm^{-1} [$\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$]. - Raman (feste Reinsubstanz): 652 s cm^{-1} [$\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$].

Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)ethylamin-P,P']rhodium-
(I)-chlorid (4_{bw})

Einwaage 93 mg (0.19 mmol) 12 und 317 mg (0.76 mmol) 1b.
Ausb. 330 mg (90%). 4_{bw} ist löslich in Methanol, CH₂Cl₂ und CHCl₃, mäßig löslich in Aceton und unlöslich in Benzol, Hexan und Diethylether. - IR (KBr): 1125 sst [$\nu(\text{N-C})$], 1099 sst (P-Ph sens. q), 868 st [$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$], 632 m-st cm^{-1} [$\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$]. - Raman (feste Reinsubstanz): 638 s cm^{-1} [$\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$].

Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)phenylamin-P,P']rhodium-
(I)-chlorid (4_{cw})

Einwaage 106 mg (0.22 mmol) 12 und 396 mg (0.86 mmol) 1c.
Ausb. 440 mg (94%). 4_{cw} ist löslich in Methanol, CH₂Cl₂

TABELLE 18

ANALYTISCHE DATEN DER BIS[N,N'-BIS(DIPHENYLPHOSPHINO)ALKYL- UND ARYLAMIN-P,P']-

RHODIUM(1)-SALZE 4aw-dw

Nr.	Summenformel	Farbe	Zers.-f. (°C)	Elementaranalyse (Gef. (ber.)) (%)				Leitfähigkeit: a) b) (Verdünnung) c)
				C	H	N	Molgew.	
4aw	$\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{ClN}_2\text{P}_4\text{Rh}$	gelb	126	63.98 (64.08)	5.03 (4.95)	2.44 (2.99)	937.2	44.62 (701)
4bw	$\text{C}_{52}\text{H}_{50}\text{ClN}_2\text{P}_4\text{Rh}$	gelb	186	64.49 (64.71)	5.67 (5.22)	2.67 (2.90)	965.3	49.11 (2398)
4cw	$\text{C}_{60}\text{H}_{40}\text{ClN}_2\text{P}_4\text{Rh}$	gelb	240	66.41 (66.90)	5.15 (4.75)	2.68 (2.64)	1061.3	30.54 (1921)
4dw	$\text{C}_{62}\text{H}_{44}\text{ClN}_2\text{P}_4\text{Rh}$	gelb	177	67.32 (67.37)	5.29 (4.00)	2.08 (2.57)	1069.4	36.26 (3151)

a) $[\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}]$, b) bei 25 °C in CH_3OH , c) $[\text{l mol}^{-1}]$

und CH_2Cl_2 , mäßig löslich in Aceton und unlöslich in Benzol, Hexan und Diethylether. - IR (KBr): 1223 st (N-Ph sens. q), 1097 st (P-Ph sens. q), 937 sst + 876 st [N-Ph sens. r + $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$], 670 m-st cm^{-1} [$\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$].

Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)-p-tolylamin-P,P']rho-
dium(I)-chlorid (4dw)

Einwaage 90 mg (0.18 mmol) 12 und 346 mg (0.72 mmol) 1d.

Ausb. 376 mg (96%). 4dw ist löslich in Methanol, CH_2Cl_2 und CHCl_3 , mäßig löslich in Aceton und unlöslich in Benzol, Hexan und Diethylether. - IR (KBr): 1224 st ($\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ sens. q), 1099 st (P-Ph sens. q), 936 m-st + 895 sst [$\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ sens. r + $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$], 605 m cm^{-1} [$\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$].

5.14. Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']rhodium(I)-[cis-dicarbonyl-dichlororhodat(I)] (4az)

139 mg (0.36 mmol) 2 und 288 mg (0.72 mmol) 1a werden in 15 ml Methanol gelöst und 24 h bei Raumtemp. gerührt, wobei sich 4az als gelber Niederschlag ausscheidet. Er wird abfiltriert, zweimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. 4az ist in Methanol und CH_2Cl_2 löslich, unlöslich in Benzol, THF und Diethylether. Ausb. 339 mg (84%), Zers.-P. 190°C . - $^{31}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 65.2$ (d, $J_{\text{P,Rh}} = 122.1$ Hz). - ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.36$ (mc, 4OH, Ph), 2.59 (mc, 6H, PN-CH_3). - Leitfähigkeit (CH_2Cl_2 , 25°C): $\kappa = 2648 \text{ l mol}^{-1}$, $\mu = 80.5 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

$\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{Rh}_2$ (1131.6) Ber. C 55.20 H 4.10 N 2.48
Gef. C 55.29 H 4.21 N 2.08

5.15. Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)ethylamin-P,P']rhodium(I)-[cis-dicarbonyl-dichlororhodat(I)] (4bz)

428 mg (1.10 mmol) 2 und 915 mg (2.20 mmol) 1b werden in 15 ml Methanol gelöst und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Aus der Mutterlauge scheidet sich gelbes 4bz ab. Es wird abfiltriert, zweimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. 4bz ist löslich in Methanol und CH_2Cl_2 , mäßig löslich in Aceton und unlöslich in Benzol, Hexan, THF und Diethylether. Ausb. 907 mg (71%), Zers.-P. 195°C . - $^{31}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Aceton): $\delta = 65.3$ (d, $J_{\text{P,Rh}} = 120.5$ Hz). - ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.32$ (mc,

40H , Ph), 3.01 (mc, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 0.79 (t, $\underline{\text{J}} = 6.6$ Hz; 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$). - Leitfähigkeit (CH_2Cl_2 , 25 °C): $V = 2856 \text{ l mol}^{-1}$, $\mu = 62.1 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

$\text{C}_{54}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{Rh}_2$ (1159.6) Ber. C 55.93 H 4.35 N 2.42
Gef. C 55.57 H 4.49 N 2.31

5.16. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von $\underline{4\text{cz}}, \underline{dz}$

0.5 mmol $\underline{\underline{2}}$ werden mit 1.0 mmol $\underline{1\text{c}}, \underline{d}$, gelöst in 20 ml Methanol, 24 h bei Raumtemp. gerührt, wobei gelbe $\underline{4\text{cz}}, \underline{dz}$ aus der Lösung ausfallen. Sie werden abfiltriert, zweimal mit je 10 ml kaltem Methanol und 20 ml Diethylether gewaschen. Anschließend trocknet man $\underline{4\text{cz}}, \underline{dz}$ im Hochvak.

Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)phenylamin-P,P']rhodium(I)-[cis-dicarbonyl-dichlororhodat(I)] ($\underline{4\text{cz}}$)

Einwaage 165 mg (0.43 mmol) $\underline{\underline{2}}$ und 393 mg (0.85 mmol) $\underline{1\text{c}}$. $\underline{4\text{cz}}$ ist löslich in CH_2Cl_2 , mäßig löslich in Aceton und unlöslich in Benzol und Diethylether. Ausb. 422 mg (79%), Zers.-P. 196 °C. - Leitfähigkeit (CH_2Cl_2 , 25 °C): $V = 1021 \text{ l mol}^{-1}$, $\mu = 35.12 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

$\text{C}_{62}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{Rh}_2$ (1255.7) Ber. C 59.30 H 4.01 N 2.23
Gef. C 59.03 H 4.31 N 2.25

Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)-p-tolylamin-P,P']rhodium(I)-[cis-dicarbonyl-dichlororhodat(I)] ($\underline{4\text{dz}}$)

Einwaage 227 mg (0.58 mmol) $\underline{\underline{2}}$ und 555 mg (1.17 mmol) $\underline{1\text{d}}$. $\underline{4\text{dz}}$ löst sich in CH_2Cl_2 und Methanol, ist mäßig löslich in CHCl_3 und Aceton und unlöslich in Benzol, Hexan und

Diethylether. Ausb. 477 mg (64%), Zers.-P. 224 °C. -
Leitfähigkeit (CH₂Cl₂, 25 °C): $V = 1071 \text{ l mol}^{-1}$, $\mu = 25.91 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

C₆₄H₅₄Cl₂N₂O₂P₄Rh₂ (1283.8) Ber. C 59.88 H 4.24 N 2.18
Gef. C 59.36 H 4.54 N 2.02

5.17. μ -Carbonyl-bis[μ -N,N-bis(diphenylphosphino)methyl-
amin-P,P']-bis[chlororhodium(I)] (5a)

628 mg (1.61 mmol) 2 und 1299 mg (3.25 mmol) 1a werden
in 75 ml Methanol unter Rühren zum Rückflußsieden gebracht.
Aus der anfänglich klaren gelben Lösung fällt zunächst 4az
aus, das IR-spektroskopisch identifiziert wurde [$\nu(\text{CO})$:
2050 sst, 1972 sst cm⁻¹; (KBr)]. 4az löst sich mit fort-
schreitender Reaktion wieder. Nach etwa 3 h wird die Lö-
sung rötlich und trüb, wobei sich langsam orangegelbes 5a
ausscheidet. Es wird noch solange unter Rückfluß erhitzt
bis die Niederschlagsmenge konstant bleibt. Nach Abkühlung
wird 5a abfiltriert, mit 10-30 ml kaltem Methanol und 10
ml Diethylether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. 5a
ist löslich in CH₂Cl₂, mäßig löslich in Aceton und CHCl₃
und unlöslich in Benzol, THF und Diethylether. Ausb. 1696
mg (95%), Zers.-P. 185 °C. - ³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂): $\delta = 71.3$
(AA'A''A'''XX'-Signal, $J_{\text{P,Rh}} = 124 \text{ Hz}$). - ¹H-NMR (CD₂Cl₂):
 $\delta = 7.58$ (mc, 4OH, Ph), 2.29 (mc, 6H, PN-CH₃). - MS (Feld-
desorption, 5 kV): m/e = 1104 (M⁺). - Leitfähigkeit (CH₂-
Cl₂, 25 °C): keine.

C₅₁H₄₆Cl₂N₂OP₄Rh₂ (1103.6) Ber. C 55.51 H 4.20 N 2.54
Gef. C 55.42 H 4.37 N 2.25

5.18. μ -Carbonyl-bis[μ -N,N-bis(diphenylphosphino)ethyl-amin-P,P']-bis[chlororhodium(I)] (5b)

492 mg (1.27 mmol) 2 und 1048 mg (2.53 mmol) 1b werden in 70 ml Methanol, wie in der Vorschrift für 5a beschrieben, zur Reaktion gebracht. Das braune 5b wird abfiltriert mit 10 ml Methanol und 20 ml Diethylether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. 5b ist löslich in CH_2Cl_2 , mäßig löslich in Aceton und CHCl_3 und unlöslich in Benzol und Diethylether. Ausb. 1188 mg (83%), Zers.-P. 245 °C. - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): δ = 68.1 (AA'A''A'''XX'-Signal, $J_{\text{P,Rh}}$ = 124 Hz). - ^1H -NMR (CD_2Cl_2): δ = 7.40 (mc, 4OH, Ph), 2.75 (mc, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 0.10 (t, J = 6.8 Hz; 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$). - MS (Felddesorption, 4 kV): m/e = 1132 (M^+). - Leitfähigkeit (CH_2Cl_2 , 25 °C): keine.

$\text{C}_{53}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OP}_4\text{Rh}_2$ (1131.6) Ber. C 57.06 H 4.52 N 2.51
Gef. C 57.34 H 4.69 N 2.41

5.19. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 5an-r bzw. dem Gemisch aus 5a, 5as und 13a

0.20 mmol 5a werden in 20 ml Methanol unter Rühren suspendiert. Sodann gibt man 0.40 mmol des festen analysenreinen Alkalimetallhalogenids oder -pseudohalogenids zu. Es wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit je 10 ml Methanol und mit 20 ml Diethylether gewaschen. Das Produkt wird anschließend i. Hochvak. getrocknet.

μ -Carbonyl-bis[μ -N,N-bis(diphenylphosphino)methyl-amin-P,P']-bis[iodorhodium(I)] (5_{an})

Einwaage 244 mg (0.22 mmol) 5_a und 67 mg (0.44 mmol) NaI. Das braune 5_{an} ist löslich in CH_2Cl_2 , mäßig löslich in Aceton und unlöslich in Methanol, Benzol, THF und Diethylether. Ausb. 253 mg (89%), Zers.-P. 219 °C. - IR (KBr): 1782 sst [$\nu(\text{C=O})$], 1059 st [$\nu(\text{N-CH}_3)$], 885 st [$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$], 635 st cm^{-1} [$\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$]. - IR (CH_2Cl_2): 1793 m-st [$\nu(\text{C=O})$], 865 m [$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$], 638 m-st cm^{-1} [$\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$]. - FIR (PE): 235 m, 223 m cm^{-1} [$\nu(\text{Rh-I})$]. - Raman (reine Festsubstanz): 232 s-m, br [$\nu(\text{Rh-I})$], 168 m cm^{-1} [$\nu(\text{Rh-Rh})$]. - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 87.41$ (AA'A''A'''XX'-Signal, $J_{\text{P,Rh}} = 119$ Hz). - ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.60$ (mc, 4OH, Ph), 2.26 (mc, 6H, N-CH₃). - MS (Felddesorption, 5 kV): m/e = 1286 (M^+), 1258 ($\text{M}^+ - \text{CO}$). - Leitfähigkeit (CH_2Cl_2 , 25 °C): $\kappa = 1840 \text{ l mol}^{-1}$, $\mu = 22.41 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

$\text{C}_{51}\text{H}_{46}\text{I}_2\text{N}_2\text{OP}_4\text{Rh}_2$ (1286.5) Ber. C 47.62 H 3.60 N 2.18
Gef. C 48.16 H 3.64 N 1.94

μ -Carbonyl-bis[μ -N,N-bis(diphenylphosphino)methyl-amin-P,P']-bis[azidorhodium(I)] (5_{ao})

Einwaage 287 mg (0.26 mmol) 5_a und 34 mg (0.52 mmol) NaN_3 . Das rotbraune 5_{ao} ist löslich in CH_2Cl_2 , wenig löslich in CHCl_3 und unlöslich in Methanol, Benzol, THF und Diethylether. Ausb. 264 mg (91%), Zers.-P. 240 °C. - IR (KBr): 2030 sst [$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$], 1782 m-st [$\nu(\text{C=O})$], 1322 s-m [$\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$], 1060 m-st [$\nu(\text{N-CH}_3)$], 883 m-st [$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$],

638 m-st [$\nu_s(NP_2)$], 597 m [$\delta, \gamma(N_3)$], 543 s cm^{-1} [$\delta(RhCO)$].
 - IR (CH_2Cl_2): 2040 sst [$\nu_{as}(N_3)$], 1786 m-st [$\nu(C=O)$],
 1322 s-m [$\nu_s(N_3)$], 1066 st [$\nu(N-CH_3)$], 882 st [$\nu_{as}(NP_2)$],
 641 st [$\nu_s(NP_2)$], 599 m cm^{-1} [$\delta, \gamma(N_3)$]. - Raman (reine
 Festschubstanz): 1333 s [$\nu_s(N_3)$], 1087 s-m [$\nu(N-CH_3)$], 547
 s [$\delta(RhCO)$], 475 s-m [$\nu(Rh-C)$], 367 s [$\nu(Rh-N)$], 167 m-st
 cm^{-1} [$\nu(Rh-Rh)$]. - $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CH_2Cl_2): δ = 91.99 (AA'X'-
 A'''XX'-Signal, $J_{P,Rh}$ = 127 Hz). - 1H -NMR (CD_2Cl_2): δ =
 7.50 (mc, 4OH, Ph), 2.40 (mc, 6H, N- $\underline{CH_3}$). - MS (Feldesdesorp-
 tion, 6 kV): m/e = 1089 (M^+-CO). - Leitföhigkeit (CH_2Cl_2 ,
 25 °C): κ = 2350 $l mol^{-1}$, μ = 1.48 $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$.

$C_{51}H_{46}N_8OP_4Rh_2$ (1116.7) Ber. C 54.86 H 4.15 N 10.03
 Gef. C 55.34 H 4.48 N 9.41

μ -Carbonyl-bis[μ -N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-
 P,P']-bis[isocyanatorrhodium(I)] (5ap)

Einwaage 315 mg (0.28 mmol) 5a und 46 mg (0.57 mmol)
 KOCN. Das gelbe 5ap ist löslich in CH_2Cl_2 , wenig löslich
 in $CHCl_3$ und Aceton und unlöslich in Methanol, Benzol, THF
 und Diethylether. Ausb. 296 mg (93%), Zers.-P. 283 °C. -
 IR (KBr): 2210 st Sch, 2195 sst [$\nu_{as}(NCO)$], 1784 m-st
 [$\nu(C=O)$], 1335 s-m [$\nu_s(NCO)$], 1060 m-st [$\nu(N-CH_3)$], 884 m-
 st [$\nu_{as}(NP_2)$], 638 m-st [$\nu_s(NP_2)$], 602 m-st, 589 m [$\delta, \gamma(N=$
 $CO)$], 549 s cm^{-1} [$\delta(RhCO)$]. - IR (CH_2Cl_2): 2210 sst [$\nu_{as}-$
 (NCO)], 1788 m [$\nu(C=O)$], 1063 m [$\nu(N-CH_3)$], 882 m-st [$\nu_{as}-$
 (NP₂)], 641 m-st [$\nu_s(NP_2)$], 613 s-m, 597 m cm^{-1} [$\delta, \gamma(NCO)$].
 - FIR (PE): 355 m Sch, 344 m-st cm^{-1} [$\nu(Rh-N)$]. - Raman

(reine Festsubstanz): 1330 s-m [$\nu_s(\text{NCO})$], 592 s, br [δ, γ -
 (NCO)], 543 s [$\delta(\text{RhCO})$], 482 s-m [$\nu(\text{Rh-C})$], 163 m cm^{-1}
 $[\nu(\text{Rh-Rh})]$. - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 92.07$ (AA'A'A'''-
 XX'-Signal, $J_{\text{P,Rh}} = 124$ Hz). - ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.49$
 (mc, 4OH, Ph), 2.39 (mc, 6H, N- CH_3). - MS (Felddesorption,
 6 kV): m/e = 1117 (M^+), 1089 ($\text{M}^+ - \text{CO}$). - Leitfähigkeit
 (CH_2Cl_2 , 25 °C): $\kappa = 882$ lmol^{-1} , $\mu = 0.90$ $\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$.
 $\text{C}_{53}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_3\text{P}_4\text{Rh}_2$ (1116.7) Ber. C 57.01 H 4.15 N 5.02
 Ger. C 56.66 H 3.76 N 4.75

μ -Carbonyl-bis[μ -N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-
 P,P']-bis[isothiocyanatorhodium(I)] (5aa)

Einwaage 277 mg (0.25 mmol) 5aa und 49 mg (0.50 mmol)
 KSCN. Das gelbe 5aa ist löslich in CH_2Cl_2 , wenig löslich
 in CHCl_3 und Aceton und unlöslich in Methanol, Benzol,
 THF und Diethylether. Ausb. 270 mg (94%), Zers.-P. 230 °C.
 - IR (KBr): 2070 st Sch, 2055 sst [$\nu(\text{CN})$], 1797 st [$\nu(\text{C=O})$],
 1065 st [$\nu(\text{N-CH}_3)$], 888 st, 875 m-st Sch [$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$], 835 s-
 m [$\nu(\text{C=S})$], 643 m-st [$\nu_s(\text{NP}_2)$], 600 m, 590 s-m Sch, 547 s
 cm^{-1} [$\delta(\text{RhCO}) + \delta, \gamma(\text{NCS})$]. - IR (CH_2Cl_2): 2070 sst [$\nu(\text{CN})$],
 1805 m [$\nu(\text{C=O})$], 1062 m [$\nu(\text{N-CH}_3)$], 885 m-st [$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$],
 832 s-m [$\nu(\text{C=S})$], 642 m [$\nu_s(\text{NP}_2)$], 586 m cm^{-1} [$\delta(\text{RhCO})$]. -
 FIR (PE): 309 m-st cm^{-1} [$\nu(\text{Rh-N})$]. - Raman (reine Festsub-
 stanz): 2075 s-m, 2056 s-m [$\nu(\text{CN})$], 828 s-m [$\nu(\text{C=S})$], 652
 s [$\nu_s(\text{NP}_2)$], 487 s-m, 475 Sch [$\nu(\text{Rh-C})$], 165 s-m cm^{-1} [ν -
 (Rh-Rh)]. - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 92.18$ (AA'A'A''''XX'-
 Signal, $J_{\text{P,Rh}} = 121$ Hz). - ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.53$ (mc,

40H, Ph), 2.40 (mc, 6H, N-CH₃). - MS (Felddesorption, 4 kV): m/e = 1117 (M⁺-S), 1085 (M⁺-2S). - Leitfähigkeit (CH₂Cl₂, 25 °C): $\nu = 2209 \text{ l mol}^{-1}$, $\mu = 8.00 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

C₅₃H₄₆N₄OP₄Rh₂S₂ (1148.8) Ber. C 55.41 H 4.04 N 4.88

Gef. C 55.39 H 3.80 N 4.73

μ -Carbonyl-bis[μ -N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']-bis[cyanorhodium(I)] (5ar)

Einwaage 256 mg (0.23 mmol) 5a und 23 mg (0.47 mmol)

KCN. Das orangefarbene 5ar ist löslich in CH₂Cl₂ (es tritt partielle Umlagerung zu 14a ein), wenig löslich in CHCl₃ und unlöslich in Methanol, Benzol, THF und Diethylether. Ausb. 222 mg (88%), Zers.-P. 239 °C. - IR (KBr): 2110 m [$\nu(\text{CN})$], 1820 sst [$\nu(\text{C=O})$], 1055 st [$\nu(\text{N-CH}_3)$], 875 sst [$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$], 633 st [$\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$], 570 m, 547 s cm⁻¹ [$\delta(\text{RhCO}) + \delta(\text{RhCN})$]. - IR (CH₂Cl₂): 2110 s-m [$\nu(\text{CN})$], 1825 m [$\nu(\text{C=O})$], 1060 m [$\nu(\text{N-CH}_3)$], 880 m-st [$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$], 633 m [$\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$], 570 s-m, 560 s-m [$\delta(\text{RhCO}) + \delta(\text{RhCN})$]; 2130 s [$\nu(\text{CN})$], 1995 s-m cm⁻¹ [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$] Rh₂(CN)₂(CO)[μ -(Ph₂P)₂NCH₃]₂. - Raman (reine Festsubstanz): 2106 m [$\nu(\text{CN})$], 1822 s [$\nu(\text{C=O})$], 651 s, br [$\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$], 567 s, 550 s [$\delta(\text{RhCO}) + \delta(\text{RhCN})$], 457 m-st [$\nu(\text{RhC}), \text{CO}$], 402 s-m, br [$\nu(\text{RhC}), \text{CN}$], 170 m cm⁻¹ [$\nu(\text{Rh-Rh})$]. - ³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂): $\delta = 95.80$ (AA'A''A'''XX'-Signal, J_{P,Rh} = 124 Hz). - ¹H-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 7.48$ (mc, 40H, Ph), 2.39 (mc, 6H, N-CH₃). - Leitfähigkeit (CH₂Cl₂, 25 °C): $\nu = 1960 \text{ l mol}^{-1}$, $\mu = 0.70 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

C₅₃H₄₆N₄OP₄Rh₂ (1084.7) Ber. C 58.69 H 4.28 N 5.16

Gef. C 59.09 H 4.44 N 4.80

Molmasse 1082 (dampfdruckosmometrisch in CH_2Cl_2).

Gemisch aus 5a, 5as und 13a

Einwaage 251 mg (0.23 mmol) 5a und 47 mg (0.46 mmol) NaBr. Das gelbe Gemisch ist löslich in CH_2Cl_2 , mäßig in CHCl_3 und unlöslich in Methanol, Benzol, THF und Diethylether. Auswaage 200 mg, Zers.-P. 200 °C. - IR (KBr): 1785 m Sch, 1779 sst [$\nu(\text{C=O})$], 882 sst (5a), 868 st, 850 Sch [$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$], 635 st cm^{-1} [$\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$]. - IR (CH_2Cl_2): 1792 m Sch, 1785 m-st (5a), 1775 m Sch [$\nu(\text{C=O})$], 882 st (5a), 868 st, 850 Sch [$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$], 638 st cm^{-1} [$\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$]. - FIR (PE): 315 st, 284 m [$\nu(\text{Rh-Cl})$], 267 s-m, 241 s [$\nu(\text{Rh-Br})$], 177 s-m (5a), 168 Sch cm^{-1} [$\nu(\text{Rh-Rh})$]. - Raman (reine Festsubstanz): 1783 s [$\nu(\text{C=O})$], 327 ss, 294 s [$\nu(\text{Rh-Cl})$], 255 s [$\nu(\text{Rh-Br})$], 170 m cm^{-1} (5a) [$\nu(\text{Rh-Rh})$]. - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): δ = 71.7 (AA'A''A'''XX'-Signal, $J_{\text{P,Rh}}$ = 122 Hz), 70.8 (AA'A''A'''XX'-Signal, $J_{\text{P,Rh}}$ = 122 Hz), 69.9 (AA'A''A'''A'''XX'-Signal, $J_{\text{P,Rh}}$ = 124 Hz). - ^1H -NMR (CD_2Cl_2): δ = 7.52 (mc, 4OH, Ph), 2.32 (mc, 6H, N-CH_3). - MS (Felddesorption, 6 kV): m/e = 1165 (5as-CO), 1120 (13a-CO), 1076 (5a-CO).

$\text{C}_{51}\text{H}_{46}\text{Br}_2\text{N}_2\text{OP}_4\text{Rh}_2$ (1192.5)	Ber. C 51.37	H 3.89	N 2.34	(<u>5as</u>)
	Gef. C 52.85	H 4.19	N 1.94	
$\text{C}_{51}\text{H}_{46}\text{BrClN}_2\text{OP}_4\text{Rh}_2$ (1148.0)	Ber. C 53.35	H 4.04	N 2.44	(<u>13a</u>)
$\text{C}_{51}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OP}_4\text{Rh}_2$ (1103.6)	Ber. C 55.51	H 4.20	N 2.54	(<u>5a</u>)

5.20. μ -Carbonyl- μ -chloro-bis[μ -N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]-tetraphenylborat (6ax)

Durch eine Suspension von 151 mg (0.14 mmol) 5a in 10 ml Methanol wird bei Raumtemp. unter Rühren CO geleitet. Sobald die Lösung klar geworden ist, werden 47 mg (0.14 mmol) festes NaBPh_4 hinzugegeben. Man leitet noch weitere 5 min CO durch die Lösung, wobei sich feines zitronengelbes 6ax abscheidet. Es wird abfiltriert, mit 10-20 ml Diethylether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. 6ax ist löslich in Methanol und CH_2Cl_2 , mäßig löslich in CHCl_3 und Aceton und unlöslich in Benzol, THF und Diethylether. Ausb. 144 mg (73%), Zers.-P. 154 °C. - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 93.3$ (AA'A''A'''XX'-Signal, $J_{\text{P,Rh}} = 93$ Hz). - ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.56$ (mc, 40H, P-Ph), 7.00 (mc, 20H, B-Ph), 2.48 (mc, 6H, PN- CH_3). - Leitfähigkeit (CH_2Cl_2 , 25 °C): $\kappa = 2979$ lmol^{-1} , $\mu = 46.2$ $\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{77}\text{H}_{66}\text{BClN}_2\text{O}_3\text{P}_4\text{Rh}_2$ (1443.4) Ber. C 64.07 H 4.61 N 1.94
Gef. C 64.20 H 4.97 N 1.78

5.21. μ -Carbonyl- μ -chloro-bis[μ -N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]-hexafluorophosphat(V)] (6ay)

149 mg (0.14 mmol) 5a werden in 10 ml Methanol suspendiert. Durch diese Suspension wird etwa 10 min CO geleitet. Sobald die Lösung klar geworden ist, werden 28 mg (0.17 mmol) NH_4PF_6 zugegeben. Man leitet noch weitere

10 min CO durch die Lösung, wobei sich gelbes 6ay abscheidet. Es wird abfiltriert, mit 10-20 ml Diethylether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. 6ay ist löslich in Aceton, mäßig löslich in CH_2Cl_2 und Methanol und unlöslich in Benzol, THF und Diethylether. Ausb. 108 mg (63%), Zers.-P. 156°C . - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Aceton): $\delta = 92.4$ (AA'A'A''XX'-Signal, $J_{\text{P,Rh}} = 99$ Hz). - ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.54$ (mc, 4OH, Ph), 2.48 (mc, 6H, PN-CH_3). - Leitfähigkeit (Aceton, 25°C): $\kappa = 1771 \text{ l mol}^{-1}$, $\mu = 120.5 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

$\text{C}_{53}\text{H}_{46}\text{ClF}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_5\text{Rh}_2$ (1269.1) Ber. C 50.16 H 3.65 N 2.20
Gef. C 49.70 H 3.56 N 1.97

5.22. μ -Carbonyl- μ -chloro-bis[μ -N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]-[cis-dicarbonyl-dichlororhodat(I)] (6az)

140 mg (0.36 mmol) 2 und 192 mg (0.48 mmol) 1a werden in 15 ml Methanol unter Rühren bei Raumtemp. gelöst. Bei einer Wasserbadtemp. von 60°C wird 15 min CO durch die Lösung geleitet. Sodann kühlt man im CO-Strom auf Raumtemp. ab und läßt die Lösung 20 h unter CO-Atmosphäre stehen. Dabei bilden sich goldgelbe Kristalle von 6az. Es wird abfiltriert, mit 10 ml Diethylether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. 6az ist löslich in CH_2Cl_2 und Methanol, mäßig löslich in Aceton und unlöslich in Benzol und Diethylether. Ausb. 270 mg (83%), Zers.-P. 180°C . - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 93.2$ (AA'A'A''XX'-Signal, $J_{\text{P,Rh}} = 96$ Hz). - ^1H -NMR

(CDCl_3): $\delta = 7.53$ (mc, 4OH, Ph), 2.27 (mc, 6H, PN-CH_3).

- Leitfähigkeit (CH_2Cl_2 , 25 °C): $V = 2791 \text{ l mol}^{-1}$, $\mu = 40.7 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

$\text{C}_{55}\text{H}_{46}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{P}_4\text{Rh}_3$ (1354.0) Ber. C 48.79 H 3.42 N 2.07

Gef. C 49.12 H 3.35 N 1.56

5.23. μ -Carbonyl- μ -chloro-bis[μ -N,N-bis(diphenylphos-
phino)ethylamin-P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]-
tetraphenylborat (6bx)

95 mg (0.08 mmol) 5b, 29 mg (0.17 mmol) NaBPh_4 und CO werden, wie bei 6ax beschrieben, zur Reaktion gebracht. Das gelbe 6bx ist löslich in Methanol und CH_2Cl_2 , mäßig löslich in CHCl_3 und Aceton und unlöslich in Benzol, THF und Diethylether. Ausb. 86 mg (70%), Zers.-P. 168 °C. - $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_2\text{-Cl}_2$): $\delta = 7.54$ (mc, 4OH, P-Ph), 7.04 (mc, 2OH, B-Ph), 3.17 (mc, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 0.32 (t, $J = 6.2 \text{ Hz}$; 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$). - Leitfähigkeit (CH_2Cl_2 , 25 °C): $V = 4850 \text{ l mol}^{-1}$, $\mu = 51.4 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

$\text{C}_{79}\text{H}_{70}\text{BClN}_3\text{O}_3\text{P}_4\text{Rh}_2$ (1471.4) Ber. C 64.49 H 4.79 N 1.90

Gef. C 64.46 H 4.64 N 1.58

5.24. μ -Carbonyl- μ -chloro-bis[μ -N,N-bis(diphenylphos-
phino)ethylamin-P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]-
hexafluorophosphat(V) (6by)

116 mg (0.10 mmol) 5b, 18 mg (0.11 mmol) NH_4PF_6 und CO werden in 10 ml Methanol auf der bei 6ay beschriebenen Weise zur Reaktion gebracht. Das gelbe 6by ist löslich in Methanol und CH_2Cl_2 , mäßig löslich in Aceton und CHCl_3 und unlös-

lich in Benzol, THF und Diethylether. Ausb. 81 mg (61%), Zers.-P. 185 °C. - ^1H -NMR (CD_2Cl_2): δ = 7.54 (mc, 4OH, Ph), 3.16 (mc, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 0.10 (t, $\underline{J}$ = 7.0 Hz; 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$). - Leitfähigkeit (Aceton, 25 °C): ν = 3557 l mol^{-1} , μ = 134.1 $\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{55}\text{H}_{50}\text{ClF}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_5\text{Rh}_2$ (1297.1) Ber. C 50.93 H 3.89 N 2.16
Gef. C 50.69 H 4.07 N 1.99

5.25. μ -Carbonyl- μ -chloro-bis[μ -N,N-bis(diphenylphosphino)ethylamin-P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]-[cis-dicarbonyl-dichlororhodat(I)] (6bz)

160 mg (0.41 mmol) 2, 227 mg (0.55 mmol) 1b und CO werden in 15 ml Methanol, wie bei 6az beschrieben, zur Reaktion gebracht. 6bz bildet olivgrüne Kristalle. Es ist löslich in Methanol, CHCl_3 und CH_2Cl_2 , mäßig löslich in Aceton und unlöslich in Benzol, THF und Diethylether. Ausb. 308 mg (81%), Zers.-P. 160 °C. - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): δ = 93.6 (AA'A''A'''XX'-Signal, $\underline{J}_{\text{P,Rh}}$ = 94 Hz). - ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 7.58 (mc, 4OH, Ph), 3.18 (mc, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 0.32 (t, $\underline{J}$ = 5.8 Hz; 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$). - Leitfähigkeit (CH_2Cl_2 , 25 °C): ν = 2179 l mol^{-1} , μ = 39.9 $\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{57}\text{H}_{50}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{P}_4\text{Rh}_3$ (1382.0) Ber. C 49.54 H 3.65 N 1.74
Gef. C 49.25 H 3.53 N 1.85

5.26. μ -Chloro-bis[μ -N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']-bis[carbonyl-rhodium(I)]-hexafluorophosphat(V) (1lay)

61 mg (0.05 mmol) 6ay werden in 30 ml Dichlormethan 24 h

unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird bei Unterdruck bis zu beginnender Kristallisation eingeengt. Man gibt 5 ml Diethylether hinzu und kühlt auf -18°C ab. Das ziegelrote llay wird kalt abfiltriert, mit 10 ml Diethylether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. llay ist löslich in Aceton und Methanol und unlöslich in Benzol, THF und Diethylether. Ausb. 56 mg (88%), Zers.-P. 176°C . - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 84.9$ (AA'A'A''XX'-Signal, $J_{\text{P,Rh}} = 117$ Hz), -144.5 (sept, $J_{\text{P,F}} = 709.2$ Hz; PF_6^-). - ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.93$ (mc, 4OH, Ph), 2.58 (mc, 6H, PN-CH_3). - Leitfähigkeit (CH_2Cl_2 , 25°C): $\kappa = 2744 \text{ l mol}^{-1}$, $\mu = 25.0 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

$\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{ClF}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_5\text{Rh}_2$ (1241.1)

Ber. C 50.32 H 3.74 N 2.26 Cl 2.86

Gef. C 49.38 H 3.90 N 2.50 Cl 3.21

5.27. μ_2 -Schwefeldioxid(S)-bis[μ -N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']-bis[chlororhodium(I)] (15a)

In einem 100-ml-Schlenkgefäß werden 139 mg (1.26 mmol) 5a in 60 ml SO_2 bei -78°C suspendiert. Die feine Suspension wird unter Rühren langsam auf Raumtemp. gebracht, wobei sich rotes 15a abscheidet. Die SO_2 -Kondensation wird noch zwei- bis dreimal wiederholt. Ausb. 141 mg (98%), Zers.-P. 304°C . - IR (KBr): $1212 \text{ m-st } [\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)]$, $1075 \text{ m-st } [\nu(\text{N-CH}_3)]$, $1052 \text{ m-st } [\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)]$, $873 \text{ st } [\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)]$, $640 \text{ st } [\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)]$, 568 m , $544 \text{ m-st cm}^{-1} [\delta(\text{SO}_2)]$. - FIR (PE): $360 \text{ m } [\nu(\text{Rh-S})]$, 321 sst , $292 \text{ s Sch } [\nu(\text{Rh-Cl})]$, 177 m cm^{-1}

[$\nu(\text{Rh-Rh})$]. - Raman (reine Festsubstanz): 1079 s [$\nu(\text{N-CH}_3)$], 564 s, 540 s, br [$\delta(\text{Rh-SO}_2)$], 359 s [$\nu(\text{Rh-S})$], 292 st [$\nu(\text{Rh-Cl})$], 173 m cm^{-1} [$\nu(\text{Rh-Rh})$]. - MS (70 eV): $m/e = 1074$ (M^+-SO_2 , bez. auf ^{35}Cl und ^{32}S).

$\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{Rh}_2\text{S}$ (1139.6) Ber. C 52.70 H 4.07 N 2.46
Gef. C 52.03 H 4.17 N 1.94

5.28. $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})[\underline{\mu-(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3}]_2(\text{C}_2\text{S}_4)[\underline{\text{n}^1-\text{CS}_2(\text{S})}]$ (16a)

254 mg (0.23 mmol) 5a werden in 70 ml CS_2 5 h unter Rückfluß erhitzt. Aus der roten Lösung scheidet sich orangegelbes 16a ab. Man kühlt unter Rühren auf Raumtemp. ab. 16a wird filtriert, mit 10-20 ml Diethylether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Es löst sich in CH_2Cl_2 (es tritt langsame Zersetzung ein) und ist unlöslich in Benzol, Hexan und in Diethylether. Ausb. 254 mg (85%), Zers.-P. 165 °C. - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 92.1$ (AA'A''A'''XX'-Signal, $J_{\text{P,Rh}} = 124$ Hz). - ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.44$ (mc, 4OH, Ph), 2.34 (mc, 6H, N- CH_3). - MS (70 eV): $m/e = 1300$ (M^+-S), 1104 (M^+-3CS_2), 1075 ($\text{M}^+-3\text{CS}_2-\text{CO}$). - Leitfähigkeit (CH_2Cl_2 , 25 °C): $\nu = 1864$ l mol^{-1} , $\mu = 7.87$ $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{54}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OP}_4\text{Rh}_2\text{S}_6$ (1332.0)

Ber. C 48.70 H 3.48 N 2.10 S 14.44

Gef. C 50.00 H 3.49 N 1.90 S 10.21^{a)}

a) es wird auch von anderer Seite beobachtet, daß Komplexe mit dem C_2S_4 -System nur ungenügende Schwefelanalysen liefern [69].

Literaturverzeichnis

- 1 W. Manchot und J. König, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58 B
(1925) 2173.
- 2 W. Hieber und H. Lagally, Z. Anorg. Allg. Chem.
251 (1943) 96.
- 3 F.A. Cotton, R.O. Waipple und G. Wilkinson. J. Am.
Chem. Soc. 75 (1953) 3586.
- 4 J. Chatt und L.M. Venanzi, Nature (London) 177 (1956)
852.
- 5 W. Hieber und H. Heusinger, Angew. Chem, 68 (1956) 678.
- 6 E.O. Fischer U. Zahn und F. Baumgärtner, Z. Naturforsch.
14b (1959) 133.
- 7 M.L.H. Green, L. Pratt und G. Wilkinson, J. Chem. Soc.
(1959) 3753.
- 8 J. Chatt und A.E. Underhill, J. Chem. Soc. (1963) 2088.
- 9 J.F. Young, J.A. Osborn, F.H. Jardine und G. Wilkinson,
J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1965) 131.
- 10 D.F. Clemens und H.H. Sisler, Inorg. Chem. 4 (1965)
1222.
- 11 H. Nöth und I. Meinel, Z. Anorg. Allg. Chem. 349 (1967)
225.
- 12 O. Schmitz-Du Mont, B. Ross und H. Klieber, Angew. Chem.
79 (1967) 869.
- 13 J. Ellermann und W.H. Gruber, Z. Naturforsch. 28b
(1973) 310.
- 14 J. Ellermann und W. Wend, J. Organomet. Chem. 258
(1983) 21.
- 15 D.S. Payne und A.P. Walker, J. Chem. Soc. (C), (1966) 498.

- 16 J. Ellermann, E.F. Hohenberger, W. Kehr, A. Pürzer
und G. Thiele, Z. Anorg. Allg. Chem. 464 (1980) 45.
- 17 J. Ellermann und L. Mader, Z. Naturforsch. 35b (1980)
307.
- 18 J. Ellermann, N. Geheeb, G. Zoubek und G. Thiele, Z.
Naturforsch. 32b (1977) 1271.
- 19 H. Schmidbaur, F.E. Wagner und A. Wohlleben-Hammer,
Chem. Ber. 112 (1979) 496.
- 20 J. Ellermann und M. Lietz, Z. Naturforsch. 35b (1980) 64.
- 21 J. Ellermann und M. Lietz, unveröffentlichte Ergebnisse,
M. Lietz, Diplomarbeit Univ. Erlangen-Nürnberg (1977).
- 22 H. Schmidbaur, S. Lauteschläger und B. Milewski-Mahrle,
Chem. Ber. 116 (1983) 1403.
- 23 R.B. King, Acc. Chem. Res, 13 (1980) 243.
- 24 G. DeLeeuw, J.S. Field, R.J. Haines, B. McCulloch,
E. Meintjies, C. Monberg, K.G. Moodley, G.M. Oliver,
C.N. Sampson und N.D. Stenn, J. Organometal. Chem. 228
(1982) C66.
- 25 D.M. Hoffman und R. Hoffmann, Inorg. Chem. 20 (1981)
3543. und die dort zit. Lit..
- 26 A.R. Sanger, C.G. Lobe und J.E. Weiner-Fedorak, Inorg.
Chim. Acta (1981) L123.
- 27 R.S. Drago, E.D. Nyberg, A.E. Amma und A. Zombeck,
Inorg. Chem. 20 (1981) 641.
- 28 M. Cowie, J.T. Mague und A.R. Sanger, J. Am. Chem. Soc.
100 (1978) 3628.
- 29 H. Günzler und H. Böck, IR-Spektroskopie, Taschentext
43/44, S. 181 Verlag Chemie, Weinheim 1975.

- 30 J.T. Mague und A.R. Sanger, Inorg. Chem. 18 (1979) 2060.
- 31 M. Cowie und S.K. Dwight, Inorg. Chem. 18 (1979) 2700.
- 32 C.P. Kubiak und R. Eisenberg, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 3637.
- 33 M. Cowie und S.K. Dwight, Inorg. Chem. 19 (1980) 2508.
- 34 J.P. Farr, M.M. Olmstead und A.L. Balch, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 6654.
- 35 G. Liehr, Gy. Szucsányi und J. Ellermann, J. Organomet. Chem. 265 (1984) 95.
- 36 D.M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, S. 69, Edward Arnold Publishers London, 1967.
- 37 J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, Schwingungsspektroskopie, S. 157, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1982.
- 38 J. Browning, P.L. Goggin, R.J. Goodfellow, M.G. Norton, A.J.M. Rattray, B.F. Taylor und J. Mink, J. Chem. Soc. Dalton Trans (1977) 2061.
- 39 W.R. Cullen und J.A.J. Thomson, Can. J. Chem. 48 (1970) 1730.
- 40 A.R. Sanger, J. Chem. Soc. Dalton Trans (1981) 228.
- 41 Gy. Szucsányi, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1981.
- 42 M.M. Olmstead, C.H. Lindsay, L.S. Benner und A.L. Balch, J. Organomet. Chem. 179 (1979) 289 und die dort zit. Lit.

- 43 M. Cowie, Inorg. Chem. 18 (1979) 286.
- 44 L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 2. Aufl., S. 213, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1964.
- 45 M. O'Keeffe und S. Anderson, Acta Cryst. A33 (1977) 914.
- 46 L.N. Kuleshova und P.M. Zorkii, Acta Cryst. B37 (1981) 1363.
- 47 L.H. Pignolet, D.H. Doughty, S.C. Nowicki und A.L. Casalnuovo, Inorg. Chem. 19 (1980) 2172.
- 48 J.S. Miller und K.G. Caulton, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 1067.
- 49 M. Cowie und S.K. Dwight, Inorg. Chem. 19 (1980) 2500.
- 50 J. Ellermann und L. Mader, Spectrochim. Acta 37A (1981) 449.
- 51 D.H. Whiffen, J. Chem. Soc. (1956) 1350.
- 52 J.T. Mague und J.P. Mitchener, Inorg. Chem. 8 (1969) 119.
- 53 H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie (Anorganische und Allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen Bd. VII; M. Becke-Goehring), S. 82, Springer Verlag, Berlin 1966.
- 54 J. Ellermann, K. Geibel, L. Mader und M. Moll, Chem. Ber. 114 (1981) 2322 und die dort zit. Lit..
- 55 J. Ellermann, L. Mader und K. Geibel, Z. Naturforsch. 36b (1981) 571.
- 56 H. Schmidbaur, S. Schnatterer, K.C. Dash und A.A.M. Aly, Z. Naturforsch. 38b (1983) 62.
- 57 J. Ellermann und A.A.M. Demuth, Z. Naturforsch. 38b (1983) 1165.

- 58 C. Chatt und S.A. Butter, J. Chem. Soc. Chem. Commun.
(1967) 501.
- 59 J.T. Mague und J.P. Mitchener, J. Chem. Soc. Chem.
Commun. (1968) 911.
- 60 D.H. Williams und I. Fleming, Spektroskopische Methoden
in der organischen Chemie, S. 131, Georg Thieme
Verlag Stuttgart, 1971.
- 61 L.M. Vallarino, Inorg. Chem. 4 (1965) 161.
- 62 P.W. Lednor, W. Beck, H.G. Fick und H. Zippel, Chem.
Ber. 111 (1978) 615.
- 63 J. Ellermann, K. Geibel, Gy. Szucsányi und E. Wilhelm,
J. Organomet. Chem. 263 (1984) 297.
- 64 J. Ellermann, Gy. Szucsányi und E. Wilhelm, Chem. Ber.
im Druck.
- 65 L. Vaska und J. Peone, Jr., Inorg. Synth. 15 (1974) 64.
- 66 J. Haines, E. Meintjies und M. Laing, Inorg. Chim. Acta
36 (1979) L403.
- 67 K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic
and Coordination Compounds, 3. Aufl., S. 250, John
Wiley and Sons Inc., New York 1978.
- 68 R.J. Haines, E. Meintjies, M. Laing und P. Sommerville,
J. Organomet. Chem. 216 (1981) C19.
- 69 M. Cowie und S.K. Dwight, J. Organomet. Chem. 198
(1980) C20.
- 70 M. Cowie und S.K. Dwight, J. Organomet. Chem. 214 (1981)
233.

- 71 H. Werner, O. Kolb und R. Feser, J. Organomet. Chem. 191 (1980) 283.
- 72 J.R. McKeer und M. Cowie, Inorg. Chim. Acta 65 (1982) L107.
- 73 M. Agnoletta, P.L. Bellon, M. Manassero und M. Sansoni, J. Organomet. Chem. 81 (1974) C40.
- 74 M. Cowie und S.K. Dwight, Inorg. Chem. 19 (1980) 209.
- 75 M. Cowie, S.K. Dwight und A.R. Sanger, Inorg. Chim. Acta 31 (1978) L407.
- 76 C. Sourisseau und J. Corset, Inorg. Chim. Acta 39 (1980) 153.
- 77 G.J. Kubas, Inorg. Chem. 18 (1979) 182.
- 78 W.A. Herrmann, J. Plank, M.L. Ziegler und P. Wülknitz, Chem. Ber. 114 (1981) 716.
- 79 D. Commereuc, I. Donec und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A) (1970) 1771.
- 80 G. Deganello, P. Uguagliati, B. Gociani und U. Delluco, J. Chem. Soc. (A) (1969) 2726.
- 81 W. Beck, W.P. Fehlhammer, P. Pölmann, E. Schuierer und K. Feldl, Chem. Ber. 100 (1967) 2335.
- 82 J. Ellermann und W. Uller, Chem. Ber. 103 (1970) 3932.
- 83 J. Ellermann und J.F. Schindler, Chem. Ber. 109 (1976) 1095.
- 84 J. Ellermann, H.A. Lindner und M. Moll, Chem. Ber. 112 (1979) 3441.
- 85 R.A. Bailey, S.L. Kozak, T.W. Michelsen und N.N. Mills, Coord. Chem. Rev. 6 (1971) 407.

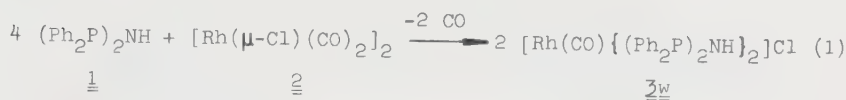
- 86 S.J. Anderson, P.L. Goggin und R.J. Goodfellow, J. Chem. Soc. (1976) 1959.
- 87 J.L. Burmeister, Coord. Chem. Rev. 3 (1968) 225.
- 88 M.A. Jennings und A. Wojcicki, Inorg. Chem. 6 (1967) 1854.
- 89 G.R. Clark, C.A. Reed, W.R. Roper, B.W. Skelton und T.N. Waters, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1971) 758.
- 90 Loc. cit. 67, S. 259 ff.
- 91 P.V. Yaneff, Coord. Chem. Rev. 23 (1977) 183.
- 92 I.S. Butler und A.E. Fenster, J. Organomet. Chem. 66 (1974) 161.
- 93 D.H.M.W. Thewissen, J. Organomet. Chem. 188 (1980) 211.
- 94 R. Uson, P. Lahuerta, D. Carmona und L.A. Oro, J. Organomet. Chem. 157 (1978) 63.
- 95 H. Werner, K. Leonhard und Ch. Burschka, J. Organomet. Chem. 160 (1978) 291.
- 96 A.J. Deeming und B.L. Shaw, J. Chem. Soc. (A) (1969) 1128.
- 97 R. Mason und A.I.M. Rae, J. Chem. Soc. (A) (1970) 1767.
- 98 P. Main, S.J. Fiske, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.P. Declercq und M.M. Woolfson, MULTAN 80.
- 99 G.M. Sheldrick, SHELIX 76, Programm for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976); Fassung W. Kehr, Erlangen (1979).
- 100 C.K. Johnson, ORTEP II, Oak Ridge, National Laboratory (1971).
- 101 G. Liehr, unveröffentlichte Ergebnisse.

- 102 International Tables for X-ray Crystallography, Vol.
IV, 2.2, 2.2B, Kynoch Press, Birmingham 1974.
- 103 R. Keat, J. Chem. Soc. (A) (1970) 1795.
- 104 G. Ewart, A.P. Lane, J. McKechnie und D.S. Payne,
J. Chem. Soc. (A) (1964) 1543.
- 105 W. Seidel und M. Alexiev, Z. Anorg. Allg. Chem. 438
(1978) 68.
- 106 J. Powell und B.L. Shaw, J. Chem. Soc. (A) (1968) 211.
- 107 G. Giordano und R.H. Crabtree, Inorg. Synth. 19 (1979)
218.

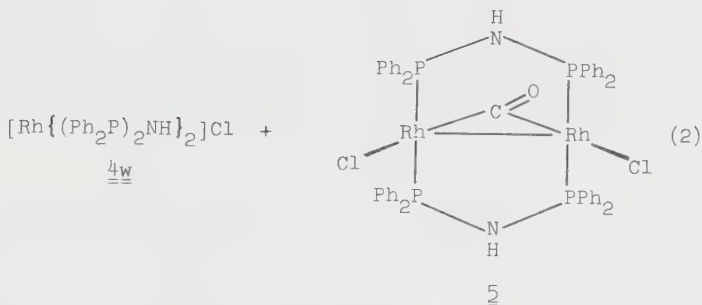
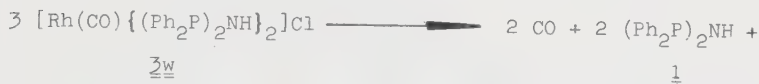
ZUSAMMENFASSUNG

I. KAPITEL

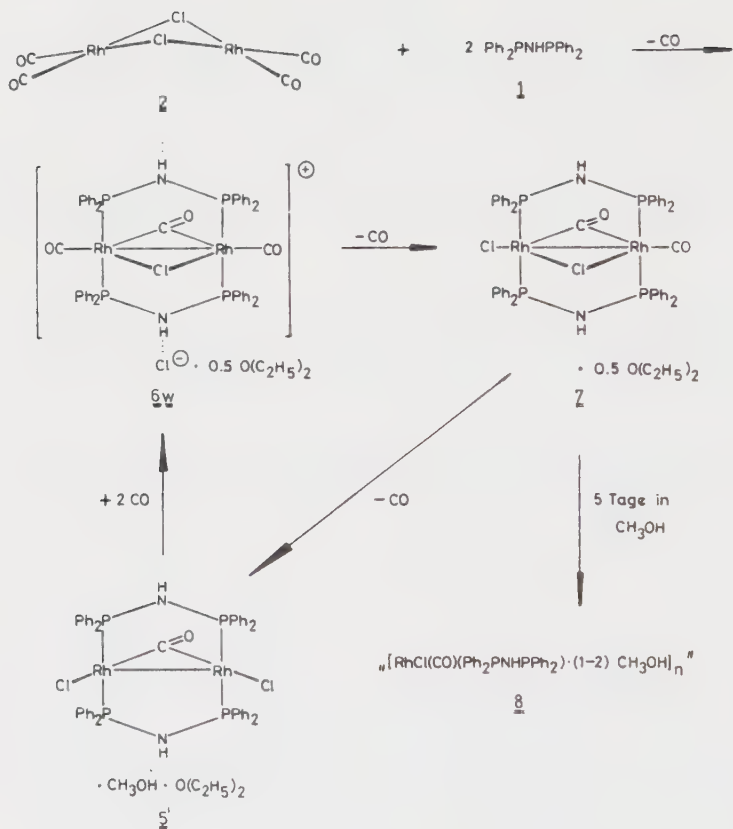
Bereits früher konnte gezeigt werden, daß sich $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$ (1) mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ (2) im Molverhältnis 4 : 1 in Benzol entsprechend Gl. (1) reagiert [16].



Letzteres reagiert in siedendem Methanol unter teilweiser Eliminierung von CO und 1 zu 4W und dem roten, solvatreien A-Frame-Komplex 5 [Gl. (2)] [16].

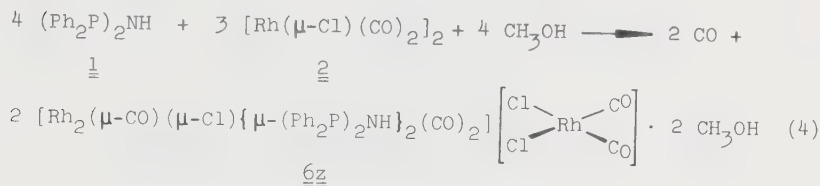


Die Direktsynthese des A-Frame-Komplexes $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NH}]_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (5') geht von 1 und 2 aus. Die bei dieser Synthese intermediär auftretenden Zwi-

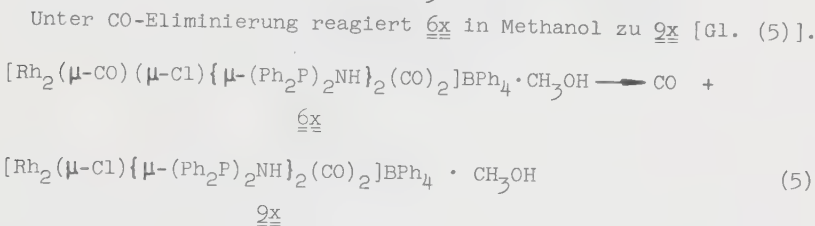


Reaktionschema (3)

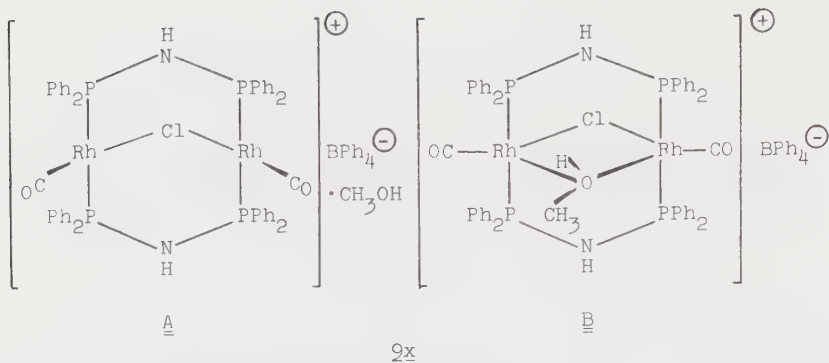
schenprodukte - $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})\{\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NH}\}_2(\text{CO})_2]\text{Cl}$.
 0.5 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (6w), $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})[\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NH}\}_2(\text{CO})(\text{Cl})$.
 0.5 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (7) - und das Nebenprodukt $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{Cl})\{\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NH}\}_2(\text{CO})_2]$ (8) wurden isoliert und charakterisiert (Reaktionsschema 3). 5' reagiert mit CO zu 6w, das sich unter Metathese mit NaBPh_4 und NH_4PF_6 zu $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})\{\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NH}\}_2(\text{CO})_2]\text{BPh}_4$ · CH_3OH (6x) und $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})\{\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NH}\}_2(\text{CO})_2]\text{PF}_6$ (6y) umsetzt. Bringt man 1 mit 2 im Molverhältnis 4 : 3 zur Reaktion, so erhält man entsprechend Gl. (4) 6z.



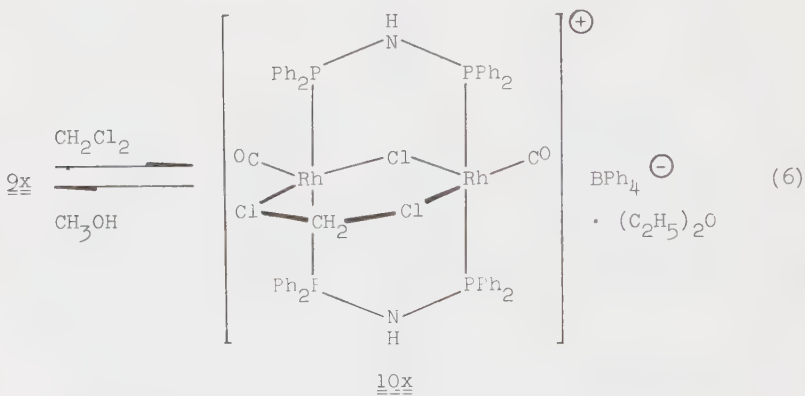
Bei Anwendung eines Molverhältnisses von 2 : 1 der Komponenten 1 und 2 und Arbeiten im Einschlußrohr ist $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})\{\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NH}\}_2(\text{CO})_2]\text{Cl}$ · CH_3OH (6w') zugänglich.



Für 9x sind auf Grund der Schwingungsspektren die Strukturen A und B möglich.



Aus einer Lösung von 9x in CH_2Cl_2 fällt auf Zugabe von Diethylether 10x als Monoetherat aus. Mit Methanol läßt sich das rote 10x wieder in das gelbe 9x überführen [Gl. (6)].



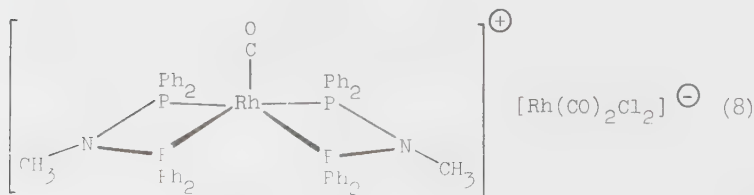
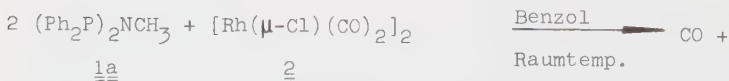
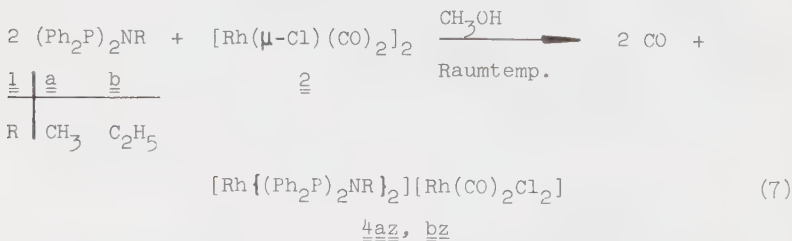
II. KAFITEL

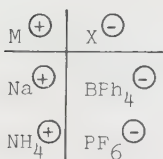
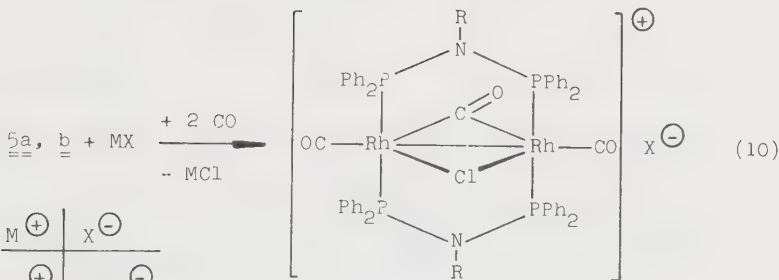
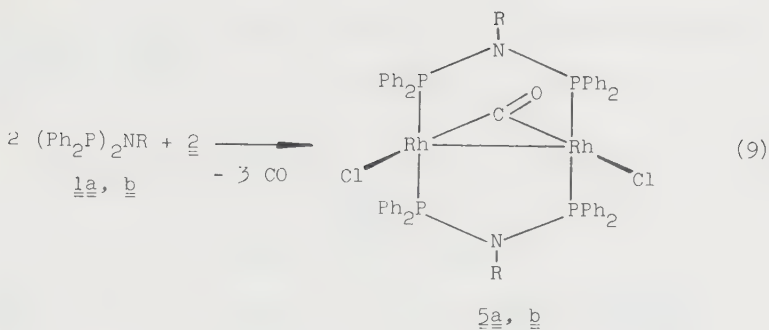
Auf Grund schwingungsspektroskopischer Ergebnisse wurde für $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})\{\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NH}\}_2(\text{CO})_2]\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (6w') ein kompliziertes Wasserstoffbrückenbindungssystem postuliert. Um dies abzusichern wurde von 6w' eine Röntgenstrukturanalyse

angefertigt (s. Abb. 1). $\underline{6w'}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Zelldimensionen $a = 1680.6(1.1)$ pm, $b = 1380.6(5)$ pm, $c = 1190.5(1.1)$ pm, $\alpha = 96.30(3)^\circ$, $\beta = 96.00(7)^\circ$, $\gamma = 110.75(3)^\circ$ und $Z = 2$ aus. Auf der Grundlage von 3258 unabhängigen Reflexen wurde die Struktur bis zu einem konventionellen R-Wert = 0.064 verfeinert. $\underline{6w'}$ enthält eine Rhodium-Rhodium-Einfachbindung (273.7 pm). Die Koordinationspolyeder der Rhodiumatome stellen beträchtlich verzerrte Bipyramiden dar.

III. KAPITEL

Umsetzungen von $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}$ ($\underline{1a}, \underline{b}$) [$\text{R} = \text{CH}_3$ ($\underline{a}$), C_2H_5 ($\underline{b}$)] mit $\underline{2}$ führen in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur, Lösungsmittel und Molverhältnissen zu den Chelatkomplexen $\underline{4az}, \underline{bz}$ und $\underline{3az}$, den A-Frame-Verbindungen $\underline{5a}, \underline{b}$ und den vierfach verbrückten Komplexen $\underline{6az}, \underline{bz}$ [Gl. (7) - (9), (11)].





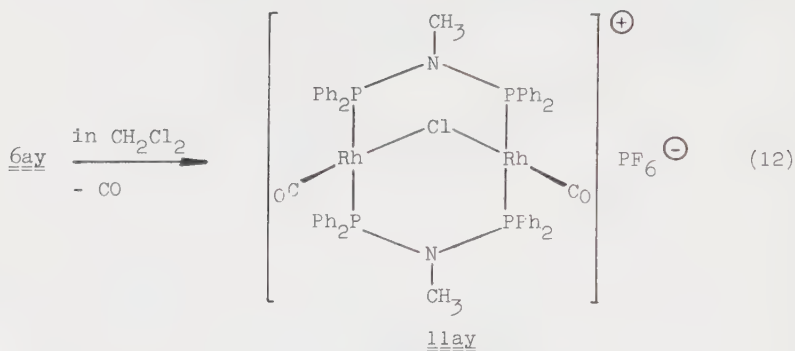
<u>6</u>	<u>ax</u>	<u>bx</u>	<u>ay</u>	<u>by</u>	<u>az</u>	<u>bz</u>
R	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅
X ⁻	BPh ₄ ⁻		PF ₆ ⁻		[Rh(CO) ₂ Cl ₂] ⁻	

5a, b reagieren mit NaBPh₄ bzw. NH₄PF₆ in CO-Atmosphäre zu den Salzen 6ax-by [X = BPh₄ (x), PF₆ (y)] [Gl. (10)].



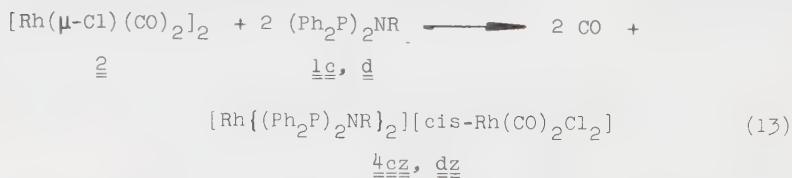
In CH₂Cl₂ verliert nur 6ay unter vermindertem Druck CO und

bildet den CO-Brücken freien Komplex 11ay [Gl. (12)].

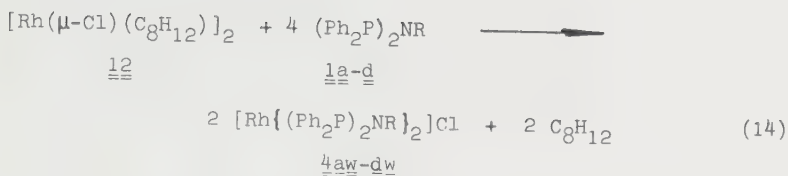


IV. KAPITEL

2 reagiert mit $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}$ (1c: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, 1d: $\text{R} = \text{p-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$) im Molverhältnis 1 : 2 zu den quadratisch-planaren, ionischen Rhodium(I)-Komplexen 4cz, dz [Gl. (13)].



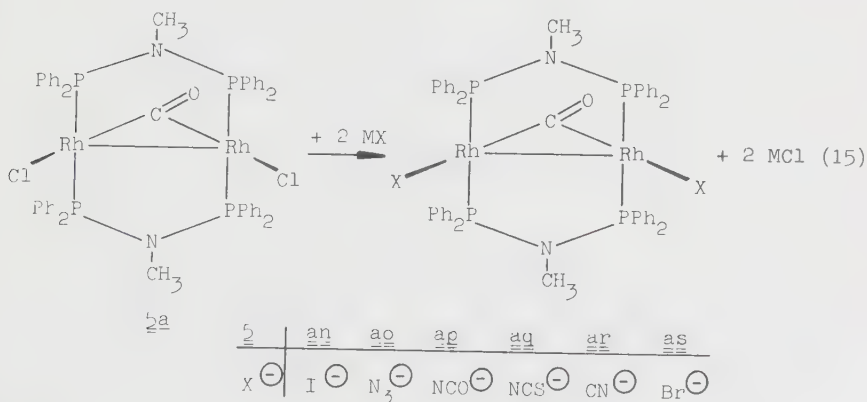
Durch Umsetzung von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\eta\text{-C}_8\text{H}_{12})_2]$ (C_8H_{12} = 1.5-Cyclooctadien) (12) mit $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}$ (1a-d) im Molverhältnis 1 : 4 erhält man gemäß Gl. (14) die quadratisch-planaren 1 : 1-Elektrolyte 4aw-dw.



Sie nehmen in Methylenchlorid CO auf und bilden dabei die IR-spektroskopisch identifizierten $[\text{Rh}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{Cl}$ ($\underline{\underline{3aw-dw}}$). Die Komplexe $\underline{\underline{3aw-dw}}$ sind jedoch nur in Lösung und unter CO-Atmosphäre stabil und können nicht in Substanz isoliert werden.

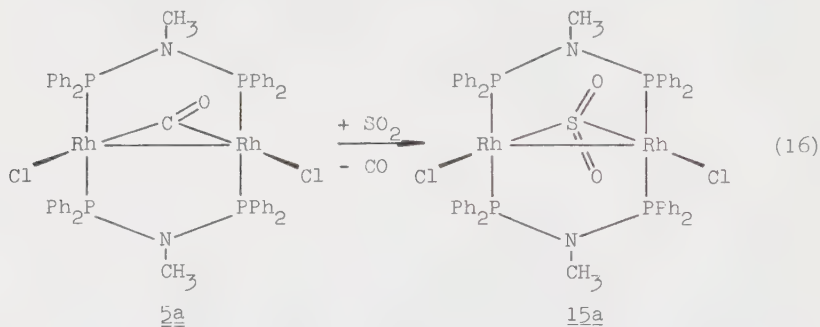
V. KAPITEL

Die A-Frame-Verbindung $\underline{\underline{5a}}$ setzt sich mit Alkalimetallhalogeniden und -pseudohalogeniden MX (M = K, Na; X = I, N₃, NCO, NCS und CN) in methanolischer Suspension zu den neuen A-Frame-Komplexen $\underline{\underline{5an-r}}$ gemäß Gl. (15) um.

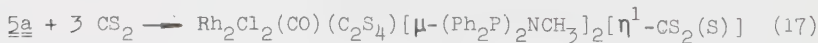


Die Reaktion von 5a mit KBr führt nur zu einem Gemisch aus 5a, $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NCH}_3]_2\text{Br}_2$ (5as) und $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})[\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NCH}_3]_2(\text{Br})\text{Cl}$ (13a), die durch ihre Massenspektren identifiziert wurden. Die Umsetzung von 5a mit NaF gelang nicht.

Mit SO_2 tauscht 5a das Brücken-CO aus und bildet den A-Frame-Komplex 15a [Gl. (16)].



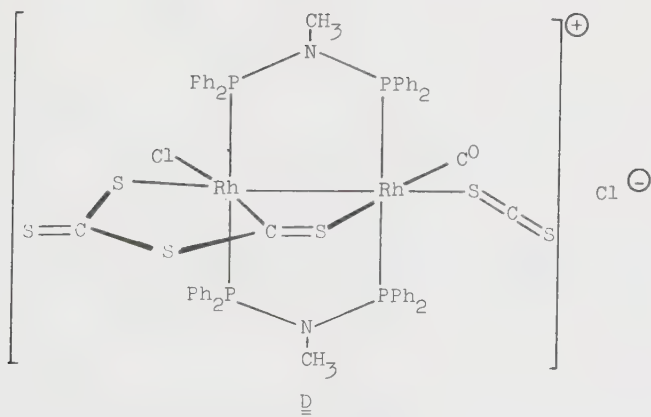
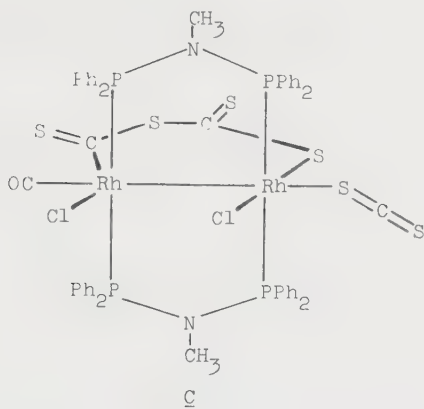
Erhitzt man 5a in Schwefelkohlenstoff unter Rückfluß, so wird es ebenfalls in der Brückenposition angegriffen. Jedoch bildet sich hierbei ein Produkt der Zusammensetzung $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})(\text{C}_2\text{S}_4)[\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NCH}_3]_2[\eta^1\text{-CS}_2(\text{S})]$ (16a) [Gl. (17)].



16a

Die Bildung von 16a verläuft anscheinend nach einem komplizierteren Reaktionsmechanismus. Schwingungsspektrosko-

pisch konnte zwischen den möglichen Strukturen C und D nicht unterschieden werden.



LEBENS LAUF

Gyopár S z u c s á n y i

Persönliche Daten:

21. 02. 1954 geboren in Budapest (Ungarn) als Tochter des Dipl.-Maschinenbauingenieurs Károly Szucsányi und seiner Ehefrau Adel geb. Tóth

Ausbildung:

1960-1968 Besuch der Volksschule in Győr (Ungarn)
1968-1972 Besuch des Révai Miklós Gymnasiums in Győr
17. 06. 1972 Abitur

1972-1974 Studium an der Universität der Chemie-Industrie in Veszprém (Ungarn)

15. 07. 1974 Ausreise in die Bundesrepublik Deutschland

November 1974 Fortsetzung des Studiums (Dipl.-Chemie) an der Friedrich-Alexander Universität Erlangen

November 1977 Abschluß der Vordiplomprüfungen

Februar 1980 Abschluß der Diplomprüfungen

15. 04. 1980- Diplomarbeit am Institut für Anorganische
15. 01. 1981 Chemie: "Zur Kenntnis der Reaktionsweisen von Di- μ -chloro-bis[dicarbonylrhodium(I)] mit Bis(diphenylphosphino)amin"

15. 01. 1981 Beginn der Doktorarbeit bei Herrn Prof. Dr. J. Ellermann am Institut für Anorganische Chemie

Tätigkeiten:

01. 05. 1980- Studentische bzw. wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie
01. 04. 1981

01. 04. 1981- Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Dienstverhältnis einer wissenschaftlichen Hilfskraft
15. 01. 1984 und betraut mit der Wahrnehmung der Dienstgeschäfte eines akademischen Rates im Beamtenverhältnis auf Zeit.

